

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-279632

(43)Date of publication of application : 20.10.1998

(51)Int.Cl.

C08F210/02

(21)Application number : 09-084222

(71)Applicant : CHISSO CORP

(22)Date of filing : 02.04.1997

(72)Inventor : KIKUKAWA SHINGO  
YAMAUCHI AKIRA  
SAITO JUN

(54) MODIFIED OLEFIN (CO)POLYMER COMPOSITION, PRODUCTION THEREOF, AND MODIFIED OLEFIN (CO)POLYMER MOLDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a compsn. which has improved melt strengths (expressed by melt tension, etc.) and crystallization temp. and is excellent in moldability (such as high-speed productivity) by exposing an ethylene-olefin (co)polymer compsn. contg. high-mol.-wt. polyethylene dispersed therein as fine particles having specified particle sizes to an ionizing radiation and then heating the compsn.

SOLUTION: This compsn. contains 0.01-5.0 pts.wt. high-mol.-wt. polyethylene which is an ethylene homopolymer or an ethylene-olefin copolymer having an ethylene unit content of at least 50 wt.% and has an intrinsic viscosity (135° C, tetralin) of 15-100 dl/g and 100 pts.wt. olefin (co)polymer other than the high-mol.-wt. polyethylene. The high-mol.-wt. polyethylene exists in the compsn. as fine particles with a number average particle size of 1-5,000 nm. The ionizing radiation is pref. an electron beam, and a suitable dose is 0.1-1,000 kGy.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3734061

[Date of registration] 28.10.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-279632

(43) 公開日 平成10年(1998)10月20日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 210/02

C 0 8 F 210/02

審査請求 未請求 請求項の数31 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願平9-84222

(22) 出願日 平成9年(1997)4月2日

(71) 出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72) 発明者 菊川 伸午

千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地

(72) 発明者 山内 彰

千葉県市川市若宮3丁目10番2号

(72) 発明者 斉藤 純

千葉県君津市空師2丁目20番3号

(74) 代理人 弁理士 池内 寛幸 (外2名)

(54) 【発明の名称】 改質オレフィン (共) 重合体組成物とその製造方法及び改質オレフィン (共) 重合体組成物成形品

(57) 【要約】

【課題】 特定の方法により得られるオレフィン(共)重合体組成物に、電離性放射線を照射し、ひきつづき加熱処理して改質することにより、中空成形、発泡成形、押出し成形等に適した重合体組成物と成形品を提供する。

【解決手段】 高分子量ポリエチレンを予備重合により形成しておき、これを例えばポリプロピレン等のオレフィンの本重合の際に添加し、前記高分子量ポリエチレンをポリプロピレン等のポリオレフィンに微粒子として微分散して存在させたオレフィン(共)重合体組成物に、電離性放射線を照射し、ひきつづき加熱処理して改質することにより、熔融張力等で表される熔融時の強度や結晶化温度をさらに改善し、高速生産性等の成形性に優れた改質オレフィン(共)重合体組成物、また、耐熱性、剛性等の物性に優れた改質オレフィン(共)重合体組成物成形品を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 改質オレフィン(共)重合体組成物であって、(a)エチレン単体重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体であって、少なくとも135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/gの範囲の高分子量ポリエチレンを0.01~5.0重量部と、(b)前記高分子量ポリエチレン以外のオレフィン(共)重合体を100重量部を含み、(c)かつ前記高分子量ポリエチレンは数平均粒子直径が1~5000nmの範囲の微粒子として微分散して存在しているオレフィン(共)重合体組成物に、電離性放射線を照射し、ひきつづき加熱処理してなる改質オレフィン(共)重合体組成物。

【請求項2】 電離性放射線が $\gamma$ 線及び電子線から選ばれる少なくとも一つであり、前記電離性放射線の線量が0.1~1000KGyの範囲である請求項1に記載の改質オレフィン(共)重合体組成物。

【請求項3】 高分子量ポリエチレンの数平均粒子径が、10~500nmの範囲である請求項1または2に記載の改質オレフィン(共)重合体組成物。

【請求項4】 オレフィン(共)重合体組成物の135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta]$ が、0.2~10dl/gの範囲である請求項1または2に記載の改質オレフィン(共)重合体組成物。

【請求項5】 高分子量ポリエチレン以外のオレフィン(共)重合体が、プロピレン単体重合体、又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体から選択される一種類以上である請求項1または2に記載の改質オレフィン(共)重合体組成物。

【請求項6】 高分子量ポリエチレン微粒子は、オレフィン(共)重合の前又はオレフィン(共)重合中に添加されたものである請求項1または2に記載の改質オレフィン(共)重合体組成物。

【請求項7】 オレフィン(共)重合体が、プロピレン単体重合体及びプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも一つのポリマーであり、改質オレフィン(共)重合体組成物の230℃における熔融張力(MS)と135℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ との間に、下記式(化1)で表される関係を有する請求項1または2に記載の改質オレフィン(共)重合体組成物。

【化1】

$$\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.950$$

【請求項8】 オレフィン(共)重合体が、プロピレン単体重合体または、プロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体であり、改質オレフィン(共)重合体組成物の230℃における熔融張力(MS)と135℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ との間に、下記式(化2)で表される関係を有する請求項1または2に記載の改質オレフィン(共)重合体組成物。

$$[\text{化2}] \quad 4.24 \times \log[\eta] + 0.40 > \log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.950$$

【請求項9】 オレフィン(共)重合体が、エチレン単体重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体である請求項1または2に記載の改質オレフィン(共)重合体組成物。

【請求項10】 改質オレフィン(共)重合体組成物100重量部に対して、さらにフェノール系酸化防止剤及びリン系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一つの安定剤を0.001~2重量部加えた請求項1または2に記載の改質オレフィン(共)重合体組成物。

【請求項11】 高分子量ポリエチレン以外のオレフィン(共)重合体がプロピレン単体重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体であり、遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01~1,000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モルに対し0~500モルの電子供与体(E1)の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒、ならびに、この触媒に担持させたポリエチレンを含む予備活性化触媒の存在下に、プロピレンの単独又はプロピレンと炭素数2~12のその他のオレフィンとを本(共)重合させて製造されたものである請求項1または2に記載の改質オレフィン(共)重合体組成物。

【請求項12】 予備活性化触媒に、周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL2)を予備活性化触媒中に含まれる金属の有機金属化合物(AL1)との合計で予備活性化触媒中の遷移金属原子1モル当たり0.05~5,000モル、ならびに電子供与体(E2)を予備活性化触媒中に含まれる電子供与体(E1)との合計で予備活性化触媒中の遷移金属原子1モル当たり0~3,000モルをさらに含有させたオレフィン本(共)重合触媒の存在下に、プロピレンの単独又はプロピレンとその他の炭素数2~12のオレフィンを本(共)重合させる請求項11に記載の改質オレフィン(共)重合体組成物。

【請求項13】 予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/gの範囲のポリエチレン0.01~5,000gを担持している請求項1、2または12に記載の改質オレフィン(共)重合体組成物。

【請求項14】 予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15dl/gより小さいプロピレン単体重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体であるポリプロピレン(B)0.01~100g、及び135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/gの範囲のポリエチレン0.01~5,000gを担持している請求項11または12に記載の改質オレ

フィン(共)重合体組成物。

【請求項15】 高分子量ポリエチレン以外のプロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体が、プロピレン又はプロピレンとその他のオレフィンの(共)重合容積1リットル当たり触媒中の遷移金属原子に換算して0.01~1,000ミリモルの触媒量で製造されたものである請求項11または12に記載の改質オレフィン(共)重合体組成物。

【請求項16】 高分子量ポリエチレン以外のオレフィン(共)重合体が、

a) プロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体であり、遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01~1,000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モルに対し0~500モルの電子供与体(E1)の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒、ならびに、この触媒に担持させたポリエチレンを含む予備活性化触媒の存在下に、プロピレンの単独又はプロピレンと炭素数2~12のその他のオレフィンを本(共)重合させて製造されたオレフィン(共)重合体、及び

b) プロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体の混合物である請求項1または2に記載の改質オレフィン(共)重合体組成物。

【請求項17】 加熱温度が60~350°Cの範囲である請求項1に記載の改質オレフィン(共)重合体組成物。

【請求項18】 遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01~1,000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モルに対し0~500モルの電子供与体(E1)の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒、およびこの触媒に担持したチタン含有固体触媒成分1g当たり0.01g~5,000gの135°Cのテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/gである、エチレン単独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体からなるポリエチレンを含む予備活性化触媒の存在下に、オレフィンを(共)重合しオレフィン(共)重合体組成物を製造し、前記組成物にさらに電離性放射線を照射し、しかる後、加熱処理することと特徴とする改質オレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

【請求項19】 (共)重合させるオレフィンがプロピレン単独又は炭素数2~12のオレフィンであって、オレフィン(共)重合体が、プロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレンと炭素数2~12のオレフィンとの共重合体である請求項18に記載の改質オレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

【請求項20】 予備活性化触媒に、さらに

a) 予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対し予備活性化触媒中に含まれる有機アルミニウム化合物(AL1)との合計で0.05~5,000モルの有機アルミニウム化合物(AL2)、および

b) 予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対し予備活性化触媒中に含まれる電子供与体(E1)との合計で0~3,000モルの電子供与体(E2)を加える請求項18に記載の改質オレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

【請求項21】 触媒量が、オレフィン(共)重合容積1リットル当たり触媒中のチタン原子に換算して0.01~1,000ミリモルである請求項18に記載の改質オレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

【請求項22】 予備活性化触媒がポリエチレンに加えてさらに、触媒に担持された、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135°Cのテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15dl/gより小さいプロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体であるポリプロピレン(B)0.01~100gを含む請求項18に記載の改質オレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

【請求項23】 触媒量が、オレフィンの(共)重合容積1リットル当たり触媒中の遷移金属原子に換算して0.01~1,000ミリモルである請求項22に記載の改質オレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

【請求項24】 a) 遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01~1,000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モルに対し0~500モルの電子供与体(E1)の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒の存在下に、オレフィンを(共)重合させて、135°Cのテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15dl/gより小さいポリオレフィン(B)を遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01g~100g生成させる予備(共)重合工程、

b) それに続くオレフィンを(共)重合させて、135°Cのテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/gであるポリオレフィン(A)を遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01g~5,000g生成させる予備活性化(共)重合工程を含み

c) ポリオレフィン(B)およびポリオレフィン(A)を遷移金属化合物触媒成分に担持させる方法により得られたオレフィン(共)重合用予備活性化触媒の存在下に、炭素数2~12のオレフィンを本(共)重合させる請求項18に記載の改質オレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

【請求項25】 a) 遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し、0.01~1,000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モルに対し0~500モルの電子供与体

(E1)の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒の存在下に、オレフィンを(共)重合させて、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15dl/gより小さいポリオレフィン(B)を遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01g~100g生成させる予備(共)重合工程、それに続くオレフィンを(共)重合させて、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/gであるポリオレフィン(A)を遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01g~5,000g生成させる予備活性化(共)重合工程を含み、ポリオレフィン(B)およびポリオレフィン(A)を遷移金属化合物触媒成分に担持させる方法により得られたオレフィン(共)重合用予備活性化触媒、

b) 予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対しオレフィン(共)重合用予備活性化触媒中に含まれる金属の有機金属化合物(AL1)との合計で0.05~5,000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL2)、および

c) 予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対しオレフィン(共)重合用予備活性化触媒中に含まれる電子供与体(E1)との合計で0~3,000モルの電子供与体(E2)からなるオレフィン(共)重合用触媒の存在下に、オレフィンを本(共)重合させる請求項18に記載の改質オレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

【請求項26】 オレフィンを(共)重合した後に、電離性放射線を照射し、しかる後、加熱処理を施した後で、さらにフェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一つの安定剤を0.01~2重量部加える請求項18に記載の改質オレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

【請求項27】 加熱温度が60~350℃の範囲である請求項18に記載の改質オレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

【請求項28】 請求項18に記載の製造方法によって得られた改質オレフィン(共)重合体組成物100重量部に對して、さらに公知の方法によって得られたオレフィン(共)重合体を0~10,000重量部の範囲混合する改質オレフィン(共)重合体組成物の製造方法。

【請求項29】 請求項1~28のいずれかに記載の改質オレフィン(共)重合体組成物とオレフィン(共)重合体との混合物である改質オレフィン(共)重合体組成物。

【請求項30】 請求項1~28のいずれかに記載の改質オレフィン(共)重合体組成物により得られる改質オレフィン(共)重合体組成物成形品。

【請求項31】 改質オレフィン(共)重合体組成物成形品であって、(a)エチレン単独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体であって、少なくとも135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_e]$ が15~100dl/gの範囲の高分子量ポリエチレンを0.01~5.0重量部と、(b)前記高分子量ポリエチ

レン以外のオレフィン(共)重合体を100重量部を含み、(c)かつ前記高分子量ポリエチレンは数平均粒子直径が1~5000nmの範囲の微粒子として微分散して存在しているオレフィン(共)重合体組成物より得られる成形品に、電離性放射線を照射してなる改質オレフィン(共)重合体組成物成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、改質オレフィン(共)重合体組成物、改質オレフィン(共)重合体組成物成形品、および該組成物と該組成物成形品の製造方法に関する。さらに詳しくは、熔融張力等の熔融強度や結晶化温度が高く、優れた成形性を有する改質オレフィン(共)重合体組成物および、剛性、耐熱性等の物性に優れた改質オレフィン(共)重合体組成物成形品、およびそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン等のポリオレフィンは、機械的性質、耐薬品性に優れ、また経済性とのバランスにおいて極めて有用なため各成形分野に広く用いられている。しかしながら、熔融張力が小さく、また結晶化温度が低いため、中空成形、発泡成形、押し出し成形等の成形性に劣っているばかりでなく、その他の各種成形法においても成形体の高速生産性に限界が生じている。

【0003】ポリプロピレンの熔融張力および結晶化温度を高める方法として、熔融状態において、ポリプロピレンに有機過酸化物と架橋助剤を反応させる方法(特開昭59-93711号公報、特開昭61-152754号公報等)、半結晶性ポリプロピレンに低分解温度過酸化物を酸素不存在下で反応させて、自由端長鎖分岐を有しゲルを含まないポリプロピレンを製造する方法(特開平2-298536号公報)などが開示されている。

【0004】また、酸素不存在下で半結晶性ポリプロピレンに電子線を照射して、自由端長鎖分岐を有し、ゲルを含まないポリプロピレンを得る方法(特開平2-298536号公報)が提案されている。

【0005】熔融張力等の熔融粘弾性を向上させる他の方法として、固有粘度または分子量の異なるポリエチレン若しくはポリプロピレンを配合した組成物や、このような組成物を多段階重合によって製造する方法が提案されている。

【0006】たとえば、超高分子量ポリプロピレン2~30重量部を通常のポリプロピレン100重量部に添加し、融点以上210℃以下の温度範囲で押し出す方法(特公昭61-28694号公報)、多段階重合により得られた極限粘度比が2以上の分子量の異なる2成分のポリプロピレンからなる押し出しシート(特公平1-12770号公報)、高粘度平均分子量のポリエチレンを1~10重量%含む、粘度平均分子量の異なる3種類のポ

10

20

30

40

50

リエチレンからなるポリエチレン組成物を熔融混練法、若しくは多段重合法によって製造する方法(特公昭62-61057号公報)、高活性チタン・バナジウム固体触媒成分を用いて、多段重合法により、極限粘度が20 dl/g以上の超高分子量ポリエチレンを0.05ないし1重量%未満重合させるポリエチレンの重合方法(特公平5-79683号公報)、1-ブテンや4-メチル-1-ペンテンで予備重合処理された高活性チタン触媒成分を用いて特殊な配列の重合器による多段重合法により、極限粘度が15 dl/g以上の超高分子量ポリエチレンを0.1~5重量%重合させるポリエチレンの重合方法(特公平7-8890号公報)などが開示されている。

【0007】さらに、担持型チタン含有固体触媒成分および有機アルミニウム化合物触媒成分にエチレンとポリエチレン化合物が予備重合されてなる予備重合触媒を用いてプロピレンを重合することにより、高熔融張力を有するポリプロピレンを製造する方法(特開平5-222122号公報)および同様の触媒成分を用い予備重合をエチレンの単独で行い極限粘度が20 dl/g以上のポリエチレンを含有するエチレン含有予備重合触媒を用いる高熔融張力を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法(特開平4-55410号公報)が開示されている。

【0008】前記したように従来から提案されている種々の組成物やそれらの製造方法においては、熔融張力のある程度の向上は認められるものの、架橋助剤、有機過酸化化物による臭気の残留、結晶化温度、熱安定性、電子線の照射効率等の改善すべき点がある。

【0009】また、高分子量のポリオレフィンの製造工程を、本重合における通常のオレフィン(共)重合工程に組み込む多段重合法においては、その高分子量のポリオレフィンを微量生成させるための、オレフィン(共)重合量の微量コントロールが難しいこと、また分子量の十分に大きいポリオレフィンを生成するために低い重合温度が必要なこともあり、プロセスの改造を必要とし、さらに最終的なポリオレフィン組成物の生産性も低下する。

【0010】ポリエチレン化合物を予備重合させる方法においては、別途にポリエチレン化合物を準備する必要があり、またポリエチレンを予備重合させる方法においては、最終的に得られるポリオレフィン組成物への予備重合したポリエチレンの分散性が不均一であり、ポリオレフィン組成物の安定性の面でさらに改善が要求される。

【0011】また、プロピレン系重合体の剛性、耐熱性等を改善する方法として、プロピレンとアルケニルシランとの共重合により得られるプロピレン系重合体からなる成形品に電離性放射線を照射して、耐熱性、剛性に優れたプロピレン系重合体の成形品を得る方法(特開平3-50239号公報)等が提案されている。

【0012】以上のように、従来技術においては、プロピレン系重合体等のポリオレフィンは、熔融張力等の溶

融時の強度や結晶化温度の向上、耐熱性、剛性等の向上が不十分であったり、電離性放射線の照射効率が不十分であったり、臭気の問題や熱安定性の点、オレフィン以外のモノマーが必要である点で改善すべき課題を有している。また、このようなポリオレフィンを製造するに際してその生産性を向上させることが要求されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、中空成形、発泡成形、押出し成形に適し、また、その他の各種成形法においても高速生産性を発揮し得る高熔融張力および高結晶化温度を有するオレフィン(共)重合体組成物に、電離性放射線を照射して得られる、熔融張力等で表される溶融時の強度や結晶化温度がさらに改善されて、さらに高速生産性等の成形性に優れた改質オレフィン(共)重合体組成物、また、耐熱性、剛性等の物性に優れた改質オレフィン(共)重合体組成物成形品およびそれらの製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、ポリオレフィン製造用触媒に特定の固有粘度を有する少量の本(共)重合目的のポリオレフィンおよび特定の高い固有粘度を有する少量のポリオレフィンを担持させて予備活性化した触媒を使用してオレフィンを本(共)重合させることによりえられる高熔融張力および高結晶化温度を有するオレフィン(共)重合体組成物に、電離性放射線を照射することにより、熔融張力等で表される溶融時の強度や結晶化温度がさらに改善されて成形性にすぐれた改質オレフィン(共)重合体組成物、また、耐熱性、剛性等の物性に優れた改質オレフィン(共)重合体組成物成形品が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0015】本発明の第一発明は、改質オレフィン(共)重合体組成物であって、(a)エチレン単体重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体であって、少なくとも135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/gの範囲の高分子量ポリエチレンを0.01~5.0重量部と、(b)前記高分子量ポリエチレン以外のオレフィン(共)重合体を100重量部を含み、(c)かつ前記高分子量ポリエチレンは数平均粒子直径が1~5000nmの範囲の微粒子として微分散して存在しているオレフィン(共)重合体組成物に、電離性放射線を照射し、ひきつづき加熱処理してなる改質オレフィン(共)重合体組成物である。

【0016】前記本発明の組成物においては、電離性放射線が $\gamma$ 線及び電子線から選ばれる少なくとも一つであり、前記電離性放射線の線量が0.1~1000K Gyの範囲であることが好ましい。

【0017】また前記本発明の組成物においては、高分子量ポリエチレンの数平均粒子径が、10~500nmの範囲であることが好ましい。また前記本発明の組成物にお

10

20

30

40

50

いては、オレフィン(共)重合体組成物の135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta]$ が、0.2~10dl/gの範囲であることが好ましい。

【0018】また前記本発明の組成物においては、高分子量ポリエチレン以外のオレフィン(共)重合体が、プロピレン単独重合体、又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体から選択される一種以上であることが好ましい。

【0019】また前記本発明の組成物においては、高分子量ポリエチレン微粒子は、オレフィン(共)重合の前又はオレフィン(共)重合中に添加されたものであることが好ましい。

【0020】また前記本発明の組成物においては、オレフィン(共)重合体が、プロピレン単独重合体及びプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも一つのポリマーであり、改質オレフィン(共)重合体組成物の230℃における熔融張力(MS)と135℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ との間に、下記式(化3)で表される関係を有することが好ましい。

【0021】

【化3】

$$\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.950$$

また前記本発明の組成物においては、オレフィン(共)重合体が、プロピレン単独重合体または、プロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体であり、改質オレフィン(共)重合体組成物の230℃における熔融張力(MS)と135℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ との間に、下記式(化4)で表される関係を有することが好ましい。

【0022】

$$[\text{化4}] \quad 4.24 \times \log[\eta] + 0.40 > \log(MS) > 4.24 \times \log$$

$$[\eta] - 0.950$$

また前記本発明の組成物においては、オレフィン(共)重合体が、エチレン単独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体であることが好ましい。

【0023】また前記本発明の組成物においては、改質オレフィン(共)重合体組成物100重量部に対して、さらにフェノール系酸化防止剤及びリン系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一つの安定剤を0.001~2重量部加えたことが好ましい。

【0024】また前記本発明の組成物においては、高分子量ポリエチレン以外のオレフィン(共)重合体がプロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体であり、遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01~1,000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モルに対し

0~500モルの電子供与体(E1)の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒、ならびに、この触媒に担持させたポリエチレンを含む予備活性化触媒の存在下に、プロピレンの単独又はプロピレンと炭素数2~12のその他のオレフィンとを本(共)重合させて製造されたものであることが好ましい。

【0025】また前記本発明の組成物においては、予備活性化触媒に、周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL2)を予備活性化触媒中に含まれる金属の有機金属化合物(AL1)との合計で予備活性化触媒中の遷移金属原子1モル当たり0.05~5,000モル、ならびに電子供与体(E2)を予備活性化触媒中に含まれる電子供与体(E1)との合計で予備活性化触媒中の遷移金属原子1モル当たり0~3,000モルをさらに含有させたオレフィン本(共)重合触媒の存在下に、プロピレンの単独又はプロピレンとその他の炭素数2~12のオレフィンを本(共)重合させることが好ましい。

【0026】また前記本発明の組成物においては、予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_a]$ が15~100dl/gの範囲のポリエチレン0.01~5,000gを担持していることが好ましい。

【0027】また前記本発明の組成物においては、予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_a]$ が15dl/gより小さいプロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体であるポリプロピレン(B)0.01~100g、及び135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_a]$ が15~100dl/gの範囲のポリエチレン0.01~5,000gを担持していることが好ましい。

【0028】また前記本発明の組成物においては、高分子量ポリエチレン以外のプロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体が、プロピレン又はプロピレンとその他のオレフィンの(共)重合容積1リットル当たり触媒中の遷移金属原子に換算して0.01~1,000ミリモルの触媒量で製造されたものであることが好ましい。

【0029】また前記本発明の組成物においては、高分子量ポリエチレン以外のオレフィン(共)重合体が、a) プロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体であり、遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01~1,000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モルに対し0~500モルの電子供与体(E1)の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒、ならびに、この触媒に担持させたポリエチレンを含む予備活性化触媒の

存在下に、プロピレンの単独又はプロピレンと炭素数2～12のその他のオレフィンとを本(共)重合させて製造されたオレフィン(共)重合体、及び

b) プロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体の混合物であることが好ましい。

【0030】また前記本発明の組成物においては、加熱温度が60～350℃の範囲であることが好ましい。さらに好ましくは、80～300℃の範囲である。好ましい加熱時間は、1分～2時間程度である。この加熱処理により、電離放射線処理によって発生するラジカルを消滅させることができる。ラジカルが残存しているとポリマーが劣化しやすいが、ラジカルを消滅させると、ポリマーは安定化する。

【0031】次に本発明の改質オレフィン(共)重合体組成物の製造方法は、遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01～1,000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モルに対し0～500モルの電子供与体(E1)の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒、およびこの触媒に担持したチタン含有固体触媒成分1g当たり0.01g～5,000gの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15～100dl/gである、エチレン単独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体からなるポリエチレンを含む予備活性化触媒の存在下に、オレフィンを(共)重合しオレフィン(共)重合体組成物を製造し、前記組成物にさらに電離性放射線を照射し、しかる後、加熱処理することと特徴とする。

【0032】前記方法においては、(共)重合させるオレフィンがプロピレン単独又は炭素数2～12のオレフィンであって、オレフィン(共)重合体が、プロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレンと炭素数2～12のオレフィンとの共重合体であることが好ましい。

【0033】また前記方法においては、予備活性化触媒に、さらに

a) 予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対し予備活性化触媒中に含まれる有機アルミニウム化合物(AL1)との合計で0.05～5,000モルの有機アルミニウム化合物(AL2)、および

b) 予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対し予備活性化触媒中に含まれる電子供与体(E1)との合計で0～3,000モルの電子供与体(E2)を加えることが好ましい。

【0034】また前記方法においては、触媒量が、オレフィン(共)重合容積1リットル当たり触媒中のチタン原子に換算して0.01～1,000ミリモルであることが好ましい。また前記方法においては、予備活性化触媒がポリエチレンに加えてさらに、触媒に担持された、遷移金属

化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15dl/gより小さいプロピレン単独重合体又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体であるポリプロピレン(B)0.01～100gを含むことが好ましい。

【0035】また前記方法においては、触媒量が、オレフィンの(共)重合容積1リットル当たり触媒中の遷移金属原子に換算して0.01～1,000ミリモルであることが好ましい。

10 【0036】また前記方法においては、a) 遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01～1,000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モルに対し0～500モルの電子供与体(E1)の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒の存在下に、オレフィンを(共)重合させて、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15dl/gより小さいポリオレフィン(B)を遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01g～100g生成させる予備(共)重合工程、

b) それに続くオレフィンを(共)重合させて、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15～100dl/gであるポリオレフィン(A)を遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01g～5,000g生成させる予備活性化(共)重合工程を含み

c) ポリオレフィン(B)およびポリオレフィン(A)を遷移金属化合物触媒成分に担持させる方法により得られたオレフィン(共)重合用予備活性化触媒の存在下に、炭素数2～12のオレフィンを本(共)重合させることが好ましい。

30 【0037】また前記方法においては、a) 遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し、0.01～1,000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モルに対し0～500モルの電子供与体(E1)の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒の存在下に、オレフィンを(共)重合させて、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15dl/gより小さいポリオレフィン(B)を遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01g～100g生成させる予備(共)重合工程、それに続くオレフィンを(共)重合させて、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15～100dl/gであるポリオレフィン(A)を遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01g～5,000g生成させる予備活性化(共)重合工程を含み、ポリオレフィン(B)およびポリオレフィン(A)を遷移金属化合物触媒成分に担持させる方法により得られたオレフィン(共)重合用予備活性化触媒、

40 b) 予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対しオレフィン(共)重合用予備活性化触媒中に含まれる金属の有機金属化合物(AL1)との合計で0.05～5,000モルの周期表



(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(A12)、および

c) 予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対しオレフィン(共)重合用予備活性化触媒中に含まれる電子供与体(E1)との合計で0~3,000モルの電子供与体(E2)からなるオレフィン(共)重合用触媒の存在下に、オレフィンを本(共)重合させることが好ましい。

【0038】また前記方法においては、オレフィンを(共)重合した後に、電離性放射線を照射し、しかる後、加熱処理を施した後で、さらにフェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一つの安定剤を0.01~2重量部加えることが好ましい。

【0039】また前記方法においては加熱温度が60~350°Cの範囲であることが好ましい。さらに好ましくは、80~300°Cの範囲である。好ましい加熱時間は、1分~2時間程度である。この加熱処理により、電離放射線処理によって発生するラジカルを消滅させることができる。ラジカルが残存しているとポリマーが劣化しやすいが、ラジカルを消滅させると、ポリマーは安定化する。

【0040】また前記の製造方法によって得られた改質オレフィン(共)重合体組成物100重量部に対して、さらに公知の方法によって得られたオレフィン(共)重合体を0~10,000重量部の範囲混合することもできる。

【0041】また前記本発明の改質オレフィン(共)重合体組成物とオレフィン(共)重合体との混合物とすることもできる。次に本発明の改質オレフィン(共)重合体組成物成形品は、前記のいずれかに記載の改質オレフィン(共)重合体組成物により得られる成形品である。成形方法は公知のいかなる方法を採用しても良い。

【0042】また本発明の改質オレフィン(共)重合体組成物成形品は、(a)エチレン単独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体であって、少なくとも135°Cのテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/gの範囲の高分子量ポリエチレンを0.01~5.0重量部と、(b)前記高分子量ポリエチレン以外のオレフィン(共)重合体を100重量部を含み、(c)かつ前記高分子量ポリエチレンは数平均粒子直径が1~5000nmの範囲の微粒子として微分散して存在しているオレフィン(共)重合体組成物より得られる成形品に、電離性放射線を照射してなる改質オレフィン(共)重合体組成物成形品とすることもできる。

【0043】前記した通り本発明によれば、高分子量ポリエチレンを予備重合により形成しておき、これを例えばポリプロピレン等のオレフィンの本重合の際に添加し、前記高分子量ポリエチレンをポリプロピレン等のポリオレフィンに微粒子として微分散して存在させたオレフィン(共)重合体組成物に、電離性放射線を照射し、ひきつづき加熱処理して改質することにより、熔融張力等で表される熔融時の強度や結晶化温度をさらに改善し、

高速生産性等の成形性に優れた改質オレフィン(共)重合体組成物、また、耐熱性、剛性等の物性に優れた改質オレフィン(共)重合体組成物成形品およびそれらの製造方法を提供できる。

【0044】

【発明の実施の形態】本発明の明細書中において、「ポリオレフィン」の用語は、炭素数2~12のオレフィン単独重合体、2種以上のオレフィン重合単位を含むオレフィン・ランダム共重合体およびオレフィン・ブロック共重合体を包含するオレフィン系(共)重合体を、「ポリエチレン」および「エチレン(共)重合体」の用語は、エチレン単独重合体、エチレン重合単位を50重量%以上含むエチレン-オレフィン・ランダム共重合体およびエチレン-オレフィン・ブロック共重合体を包含するエチレン系(共)重合体を、および「ポリプロピレン」の用語は、プロピレン単独重合体ならびにプロピレン重合単位を50重量%以上含むプロピレン-オレフィン・ランダム共重合体およびプロピレン-オレフィン・ブロック共重合体を包含するプロピレン系(共)重合体を意味する。

【0045】また、「ポリオレフィン組成物」の用語は、重合単位、分子量、ランダムネス、ブロック単位などの異なるポリオレフィンの混合物を意味する。本発明の改質オレフィン(共)重合体組成物および改質オレフィン(共)重合体組成物成形品は、中空成形、発泡成形、押出し成形に適し、またその他の各種成形法においても高速生産性を発揮し得る高熔融張力および高結晶化温度を有するオレフィン(共)重合体組成物を、いったん製造し、次に、該オレフィン(共)重合体組成物に電離性放射線を照射する工程を設けることにより得られる。

【0046】この照射前のオレフィン(共)重合体組成物は、本発明特有の予備活性化を施されることにより得られる予備活性化触媒、オレフィン(共)重合用触媒を用いて、オレフィン(共)重合することにより得らるが、以下に、これらの予備活性化触媒、オレフィン(共)重合用予備活性化触媒、オレフィン(共)重合、およびオレフィン(共)重合体組成物等について詳述する。

【0047】「予備活性化」の用語は、ポリオレフィン製造用触媒の高分子量活性を、オレフィンの本(共)重合を実施するに先立って、予め活性化することを意味し、ポリオレフィン製造用触媒の存在下にオレフィンを予備活性化(共)重合して触媒に担持させることにより行う。

【0048】本発明のオレフィン(共)重合用予備活性化触媒は、従来からポリオレフィンの製造用に使用されている遷移金属化合物触媒成分、有機金属化合物および所望により使用される電子供与体からなるポリオレフィン製造用触媒に、少量の特定の固有粘度を有する本(共)重合目的のポリオレフィン及び特定の高い固有粘度を有する少量のポリオレフィンを担持させることにより予備活性化した触媒である。

【0049】本発明のオレフィン(共)重合用予備活性化触媒において、遷移金属化合物触媒成分として、ポリオレフィン製造用として提案されている遷移金属化合物触媒成分を主成分とする公知の触媒成分のいずれをも使用することができ、中でも工業生産上、固体触媒成分が好適に使用される。

【0050】固体触媒成分としては、三塩化チタン組成物を主成分とするチタン含有固体触媒成分(特公昭56-3356号公報、特公昭59-28573号公報、特公昭63-66323号公報等)、マグネシウム化合物に四塩化チタンを担持した、チタン、マグネシウム、ハロゲン、および電子供与体を必須成分とするチタン含有担持型触媒成分(特開昭62-104810号公報、特開昭62-104811号公報、特開昭62-104812号公報、特開昭57-63310号公報、特開昭57-63311号公報、特開昭58-83006号公報、特開昭58-138712号公報等)などが提案されており、これらのいずれをも使用することができる。

【0051】また、通常メタロセンと称される $\pi$ 電子共役配位子を少なくとも1個有する遷移金属化合物も遷移金属触媒成分として用いることができる。このときの遷移金属は、Zr、Ti、Hf、V、Nb、Ta、およびCrから選択されることが好ましい。

【0052】 $\pi$ 電子共役配位子として具体的には、 $\eta$ -シクロペンタジエニル構造、 $\eta$ -ベンゼン構造、 $\eta$ -シクロブタトリエニル構造、または、 $\eta$ -シクロオクタテトラエン構造を有する配位子が挙げられ、特に好ましいのは、 $\eta$ -シクロペンタジエニル構造を有する配位子である。

【0053】 $\eta$ -シクロペンタジエニル構造を有する配位子としては、たとえば、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基などが挙げられる。これらの基は、アルキル基、アリール基およびアラルキル基のような炭化水素基、トリアルキルシリル基のようなケイ素置換炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、鎖状および環状アルキレン基などで置換されていても良い。

【0054】また、遷移金属化合物が $\pi$ 電子共役配位子を2個以上含む場合には、そのうち2個の $\pi$ 電子共役配位子同士は、アルキレン基、置換アルキレン基、シクロアルキレン基、置換シクロアルキレン基、置換アルキリデン基、フェニレン基、シリレン基、置換ジメチルシリレン基、ゲルミル基などを介して架橋されていても良い。

【0055】このときの遷移金属触媒成分は、上記のような $\pi$ 電子配位子を少なくとも1個有する他に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基のような炭化水素基、ケイ素置換炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、置換スルホナト基、アミドシリレン基、アミドアルキレン基等を有していてもよい。な

お、アミドシリレン基やアミドアルキレン基のような2価の基は $\pi$ 電子共役配位子と結合していてもよい。

【0056】上記のような通常メタロセンと称される $\pi$ 電子共役配位子を少なくとも1個有する遷移金属化合物触媒成分は、さらに微粒子担体に担持させて用いることも可能である。このような微粒子担体としては、無機または有機化合物であって、粒子径が5~300 $\mu$ m、好ましくは10~200 $\mu$ mの顆粒状ないしは球状の微粒子固体が使用されるこのうち、単体に使用する無機化合物としては、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、TiO<sub>2</sub>、ZnO等またはこれらの混合物が挙げられる。これらのなかでは、SiO<sub>2</sub>またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とするものが好ましい。

【0057】また、担体を使用する有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素数2~12の $\alpha$ -オレフィンの重合体または共重合体、さらにはスチレンまたはスチレン誘導体の重合体または共重合体が挙げられる。

【0058】有機金属化合物(ALL)として、周期表(1991年)の第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択される金属の有機基を有する化合物、たとえば、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物、有機アルミニウム化合物などを、前記遷移金属化合物触媒成分と組み合わせて使用することができる。

【0059】特に、一般式  $AlR^1R^2X$  (式(1)) (式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等の炭化水素基およびアルコキシ基の同種または異種を、Xはハロゲン原子を表わし、pおよびqは、0<p+q≤3の正数を表わす)で表わされる有機アルミニウム化合物を好適に使用することができる。

【0060】有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-i-ブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-i-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジ-n-プロピルアルミニウムクロライド、ジ-i-ブチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムプロマイド、ジエチルアルミニウムアイオダイド等のジアルキルアルミニウムモノハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロライド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムシクロライド等のモノアルキルアルミニウムジハライドなどの他ジエトキシモノエチルアルミニウム等のアルコキシアルキルアルミニウムを挙げることができ、好ましくは、トリアルキルアルミニウムおよびジアルキルアルミニウムモノハライ

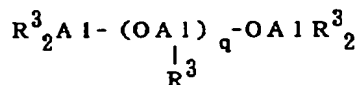
17

ドを使用する。これらの有機アルミニウム化合物は、1種だけでなく2種類以上を混合して用いることもできる。

【0061】また、有機金属化合物(Al1)として、アルミノキサン化合物も使用することができる。アルミノキサンとは、下記一般式(化5)または(化6)で表される有機アルミニウム化合物である。

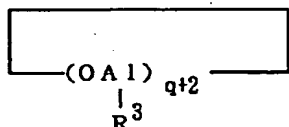
【0062】

【化5】



【0063】

【化6】



【0064】前記式中、R<sup>3</sup>は炭素数1~6、好ましくは、1~4の炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、アリル基、2-メチルアリル基、プロベニル基、イソプロベニル基、2-メチル-1-プロベニル基、ブテニル基等のアルケニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、およびアリール基等である化合物が挙げられる。これらのうち特に好ましいのは、アルキル基であり、各R<sup>3</sup>は同一でも異なっても良い。また、pは4~30の整数であるが、好ましくは6~30、特に好ましくは8~30である。

【0065】また、有機金属化合物(Al1)としての別の化合物として、ホウ素系有機金属化合物が挙げられる。このホウ素系有機金属化合物は、遷移金属化合物とホウ素原子を含むイオン性化合物と反応させることにより得られる。

【0066】このとき用いられる遷移金属化合物としては、オレフィン(共)重合用予備活性化触媒を製造する際に使用する遷移金属化合物触媒成分と同様のものが使用可能であるが、好ましく用いられるのは、前述した通常メタロセンと称される少なくとも1個のπ電子共役配位子を有する遷移金属化合物触媒成分である。

【0067】ホウ素原子を含むイオン性化合物としては、具体的には、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ-n-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルアニリウム、テトラキス(ペンタフル

18

オロフェニル)硼酸ジメチルアニリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルアニリウム等が挙げられる。

【0068】ホウ素系有機金属化合物は、また、遷移金属化合物とホウ素原子含有ルイス酸とを接触させることによってもえられる。このとき用いられる遷移金属化合物としては、オレフィン(共)重合用予備活性化触媒を製造する際に使用する遷移金属化合物触媒成分と同様のものが使用可能であるが、好ましく用いられるのは、前述した通常メタロセンと称される少なくとも1個のπ電子共役配位子を有する遷移金属化合物触媒成分である。

【0069】ホウ素原子含有ルイス酸としては、下記一般式(化7)で表される化合物が使用可能である。

【0070】

【化7】BR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>

(式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>はそれぞれ独立して、フッ素原子、メチル基、トリフルオロフェニル基などの置換基を有していてもよいフェニル基、または、フッ素原子を示す。)

上記一般式で表される化合物として具体的には、トリ(n-ブチル)ホウ素、トリフェニルホウ素、トリス〔3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ホウ素、トリス〔4-フルオロメチル)フェニル〕ホウ素、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ホウ素、トリス(2,4,6-トリフルオロフェニル)ホウ素、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素等が挙げられ、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素が特に好ましい。

【0071】電子供与体(E1)は、ポリオレフィンの生成速度および/または立体規則性を制御することを目的として必要に応じて使用される。電子供与体(E1)として、たとえば、エーテル類、アルコール類、エステル類、アルデヒド類、脂肪酸類、ケトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、尿素およびチオ尿素類、イソシアネート類、アゾ化合物、ホスフィン類、ホスファイト類、硫化水素およびチオエーテル類、ネオアルコール類などの分子中に酸素、窒素、硫黄、燐のいずれかの原子を有する有機化合物およびシラノール類および分子中にSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物などが挙げられる。

【0072】エーテル類としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジ-i-アミルエーテル、ジ-n-ペンチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジ-i-ヘキシルエーテル、ジ-n-オクチルエーテル、ジ-i-オクチルエーテル、ジ-n-ドデシルエーテル、ジフェニルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン等が、アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペントノール、ヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、アリルアルコ

ール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、グリセリン等が、またフェノール類として、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ナフトール等が挙げられる。

【0073】エステル類としては、メタクリル酸メチル、ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸-n-プロピル、酢酸-i-プロピル、ギ酸ブチル、酢酸アミル、酢酸-n-ブチル、酢酸オクチル、酢酸フェニル、プロピオン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸-2-エチルヘキシル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、アニス酸プロピル、アニス酸フェニル、ケイ皮酸エチル、ナフトエ酸メチル、ナフトエ酸エチル、ナフトエ酸プロピル、ナフトエ酸ブチル、ナフトエ酸-2-エチルヘキシル、フェニル酢酸エチル等のモノカルボン酸エステル類、コハク酸ジエチル、メチルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジエチル等の脂肪族多価カルボン酸エステル類、フタル酸モノメチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-プロピル、フタル酸モノ-n-ブチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-ヘブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-オクチル、イソフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジプロピル、イソフタル酸ジブチル、イソフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、テレフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジプロピル、テレフタル酸ジブチル、ナフタレンジカルボン酸ジイソブチル等の芳香族多価カルボン酸エステル類が挙げられる。

【0074】アルデヒド類としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド等が、カルボン酸類として、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、修酸、コハク酸、アクリル酸、マレイン酸、吉草酸、安息香酸などのモノカルボン酸類および無水安息香酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸などの酸無水物が、ケトン類として、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ベンゾフェノン等が例示される。

【0075】窒素含有化合物としては、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、メチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、β-(N,N-ジメチルアミノ)エタノール、ピリジン、キノリン、α-ピコリン、2,4,6-トリメチルピリジン、2,2,5,6-テトラメチルピベリジン、2,2,5,5,-テトラメチルピロリジン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、アニリン、ジメチルアニリン等のアミン類、ホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N,N,N',N',N'-ペンタメチル-N'-β-ジメチルアミノメチルリン酸トリアミド、オクタメ

チルピロホスホルアミド等のアミド類、N,N,N',N'-テトラメチル尿素等の尿素類、フェニルイソシアネート、トルイルイソシアネート等のイソシアネート類、アゾベンゼン等のアゾ化合物類が例示される。

【0076】燐含有化合物としては、エチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ-n-オクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキシド等のホスフィン類、ジメチルホスファイト、ジ-n-オクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキシド等のホスフィン類、ジメチルホスファイト、ジ-n-オクチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリ-n-ブチルホスファイト、トリフェニルホスファイト等のホスファイト類が例示される。

【0077】硫黄含有化合物としては、ジエチルチオエーテル、ジフェニルチオエーテル、メチルフェニルチオエーテル等のチオエーテル類、エチルチオアルコール、n-プロピルチオアルコール、チオフェノール等のチオアルコール類が挙げられ、さらに、有機ケイ素化合物として、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリフェニルシラノール等のシラノール類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、シクロペンチルメチルジメトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、2-ノルボルニルメチルジメトキシシラン等の分子中にSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物が挙げられる。

【0078】これらの電子供与体は、1種の単独あるいは2種類以上を混合して使用することができる。本発明のオレフィン(共)重合用予備活性化触媒において、ポリオレフィン(A)は、15~100dl/g、好ましくは17~50dl/gの範囲の135℃のテトラリン中で測定した固有粘度[η]を有する。またポリオレフィン(A)は、炭素数2~12のオレフィンの単独重合体またはそれらの共重合体であり、好ましくはエチレンまたはプロピレンの単独重合体もしくはエチレンまたはプロピレンの重合単位が50重量%以上、好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上のエチレン-オレフィン共重合体またはプロピレン-オレフィン共重合体

であり、さらに好ましくはエチレンの単独重合体またはエチレン重合単位が50重量%以上、好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上であるエチレン-オレフィン共重合体である。

【0079】ポリオレフィン(A)の固有粘度 $[\eta]$ が小さすぎると、本(共)重合により最終的に得られるポリオレフィン組成物の熔融張力と結晶化温度が不十分となる。また固有粘度 $[\eta]$ の上限には特に制限はないが、最終的に得られるポリオレフィン組成物との固有粘度 $[\eta]$ 差があまりにも大きすぎると、ポリオレフィン組成物中のポリオレフィン(A)の分散が悪くなり、結果として熔融張力が不十分となる恐れがあり、また製造効率上からも上限は100dl/g程度に止めるのが好ましい。またポリオレフィン(A)の135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ を15dl/gにまで高分子量化させる必要があることから、高分子量化の効率面からエチレン単独重合体またはエチレン重合単位が50重量%以上のエチレン-オレフィン共重合体であることが好ましい。

【0080】また、ポリオレフィン(A)の密度については、特に制限はないが、880~980g/リットル程度のものが好適である。ポリオレフィン(A)の遷移金属化合物触媒成分1g当たりの担持量は0.01~5,000g、好ましくは0.05~2,000g、さらに好ましくは0.1~1,000gである。遷移金属化合物触媒成分1g当たりの担持量が0.01g未満では、オレフィンの本(共)重合で最終的に得られるポリオレフィン組成物の熔融張力および結晶化温度の向上効果が不十分であり、また5,000gを越える場合にはそれらの効果の向上が顕著でなくなるばかりでなく、最終的に得られるポリオレフィン組成物の均質性が悪化する場合があるので好ましくない。

【0081】ポリオレフィン(A)として(共)重合させるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン等であり、中でもエチレン、プロピレン、1-ブテン、および4-メチル-1-ペンテンがより好ましい。

【0082】一方、ポリオレフィン(B)は、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15dl/gより小さい本(共)重合目的のポリオレフィンと同種のポリオレフィンである。ポリオレフィン(B)は、ポリオレフィン(A)の最終的に得られるポリオレフィン組成物中への分散性を付与する成分であり、その意味からもその固有粘度 $[\eta]$ は、ポリオレフィン(A)の固有粘度 $[\eta]$ より小さく、得られるポリオレフィン組成物の固有粘度 $[\eta]$ より大きいことが好ましい。

【0083】一方、ポリオレフィン(B)の遷移金属化合物触媒成分1g当たりの担持量は0.01~100g、換言すれば得られるポリオレフィン組成物基準で0.0

0.1~1重量%の範囲が好適である。ポリオレフィン(B)の担持量が小さいと目的とするポリオレフィン組成物へのポリオレフィン(A)の分散性が不十分となり、また大きすぎるとポリオレフィン(A)のポリオレフィン組成物への分散性は飽和してしまい、さらにオレフィン(共)重合用予備活性化触媒の製造の効率低下を招く。

【0084】本発明のオレフィン(共)重合用予備活性化触媒は、前記少なくともチタン化合物を含む遷移金属化合物触媒成分、有機金属化合物(AL1)および所望により使用される電子供与体(E1)の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒の存在下に、本(共)重合目的のオレフィンを予備(共)重合させてポリオレフィン(B)を生成させる予備(共)重合工程、それに続くオレフィンを(共)重合させて前記ポリオレフィン(A)を生成させる予備活性化重合工程、からなり遷移金属化合物触媒成分にポリオレフィン(B)およびポリオレフィン(A)を担持させる予備活性化処理により製造される。

【0085】この予備活性化処理において、チタン化合物を含む遷移金属化合物触媒成分、触媒成分中の遷移金属1モルに対し0.01~1,000モル、好ましくは0.05~500モルの有機金属化合物(AL1)、および触媒成分中の遷移金属1モルに対し0~500モル、好ましくは0~100モルの電子供与体(E1)を組み合わせさせてポリオレフィン製造用触媒として使用する。

【0086】このポリオレフィン製造用触媒を、オレフィンの重合容積1リットル当たり、触媒成分中の遷移金属原子に換算して0.001~5,000ミリモル、好ましくは0.01~1,000ミリモル存在させ、溶媒の不存在下または遷移金属化合物触媒成分1gに対し100リットルまでの溶媒中において、本(共)重合目的のオレフィン0.01~500gを供給して予備(共)重合させて遷移金属化合物触媒成分1gに対し0.01~100gのポリオレフィン(B)を生成させ、次いでオレフィン0.01~10,000gを供給して(共)重合させて遷移金属化合物触媒成分1gに対し0.01~5,000gのポリオレフィン(A)を生成させることにより、遷移金属化合物触媒成分にポリオレフィン(B)およびポリオレフィン(A)が被覆担持される。本明細書中において、「重合容積」の用語は、液相重合の場合には重合器内の液相部分の容積を、気相重合の場合には重合器内の気相部分の容積を意味する。遷移金属化合物触媒成分の使用量は、ポリオレフィン(A)の効率的、かつ制御された(共)重合反応速度を維持する上で、前記範囲であることが好ましい。また、有機金属化合物(AL1)の使用量が、少なすぎると(共)重合反応速度が遅くなりすぎ、また大きくしても(共)重合反応速度のそれに見合う上昇が期待できないばかりか、最終的に得られるポリオレフィン組成物中に有機金属化合物(AL1)の残渣が多くなるので好ましくない。さらに、電子供与体(E1)の使用量が大きすぎると、(共)重合反応速度が低下する。溶媒使用量が

大きすぎると、大きな反応容器を必要とするばかりでなく、効率的な(共)重合反応速度の制御および維持が困難となる。

【0087】予備活性化処理は、たとえば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、ドデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、他にガソリン留分や水素化ジゼル油留分等の不活性溶媒、オレフィン自身を溶媒とした液相中で行うことができ、また溶媒を用いずに気相中で行うこともできる。

【0088】予備活性化処理は、水素の存在下において実施してもよいが、固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/gの高分子量のポリオレフィン(A)を生成させるためには、水素を用いないほうが好適である。

【0089】予備活性化処理において、本(共)重合目的のオレフィンの予備(共)重合条件は、ポリオレフィン(B)が遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01~100g生成する条件であればよく、通常、-40~100℃の温度下、0.1~5MPaの圧力下で、1分~24時間実施する。またオレフィンによる予備活性化(共)重合条件は、ポリオレフィン(A)が遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01~5,000g、好ましくは0.05~2,000g、さらに好ましくは0.1~1,000gの量で生成するような条件であれば特に制限はなく、通常、-40~40℃、好ましくは-40~30℃、さらに好ましくは-40~20℃程度の比較的低温度下、0.1~5MPa、好ましくは0.2~5MPa、さらに好ましくは0.3~5MPaの圧力下で、1分~24時間、好ましくは5分~18時間、さらに好ましくは10分~12時間である。

【0090】また、前記予備活性化処理後に、予備活性化処理による本(共)重合活性の低下を抑制することを目的として、本(共)重合目的のオレフィンによる付加重合を、遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01~100gのオレフィンの反応量で行ってもよい。この場合、有機金属化合物(AL1)、電子供与体(E1)、溶媒、およびオレフィンの使用量はオレフィンによる予備活性化(共)重合と同様な範囲で行うことができるが、遷移金属原子1モル当たり0.005~10モル、好ましくは0.01~5モルの電子供与体の存在下に行うのが好ましい。また、反応条件については-40~100℃の温度下、0.1~5MPaの圧力下で、1分~24時間実施する。

【0091】付加重合に使用される有機金属化合物(AL1)、電子供与体(E1)、溶媒の種類については、オレフィンによる予備活性化(共)重合と同様なものを使用でき、オレフィンについては本(共)重合目的のオレフィンを使用する。

【0092】付加重合で生成するポリオレフィンの固有粘度 $[\eta]$ は、ポリオレフィン(A)の固有粘度 $[\eta]$ より小さい範囲であり、最終的には本(共)重合後のポリオレフィンの一部として組み入れられる。

【0093】次に本発明のオレフィン(共)重合用予備活性化触媒は、そのまま、または追加の有機金属化合物(AL2)及び電子供与体(E2)と共に、目的のポリオレフィン組成物を得るための炭素数2~12のオレフィンの本(共)重合に用いることができる。

【0094】本発明のオレフィン本(共)重合用触媒は、前記オレフィン(共)重合用予備活性化触媒、オレフィン(共)重合用予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対し有機金属化合物(AL2)をオレフィン(共)重合用予備活性化触媒中の有機金属化合物(AL1)との合計(AL1+AL2)で0.05~3,000モル、好ましくは0.1~1,000モルおよびオレフィン(共)重合用予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対し電子供与体(E2)をオレフィン(共)重合用予備活性化触媒中の電子供与体(E1)との合計(E1+E2)で0~5,000モル、好ましくは0~3,000モルからなる。

【0095】有機金属化合物の含有量(AL1+AL2)が小さすぎると、オレフィンの本(共)重合における(共)重合反応速度が遅すぎ、一方過剰に大きくしても(共)重合反応速度の期待されるほどの上昇は認められず非効率的であるばかりでなく、得られるポリオレフィン組成物中に残留する有機金属化合物残渣が多くなるので好ましくない。さらに電子供与体の含有量(E1+E2)が過大になると(共)重合反応速度が著しく低下する。

【0096】オレフィン本(共)重合用触媒として、オレフィン(共)重合用予備活性化触媒に必要な応じて追加使用される有機金属化合物(AL2)および電子供与体(E2)の種類については既述の有機金属化合物(AL1)および電子供与体(E1)と同様なものを使用することができる。また、1種の単独使用でもよく2種以上を混合使用でもよい。またオレフィン(共)重合用予備活性化処理の際に使用したものと同種でも異なってもよい。

【0097】オレフィン本(共)重合用触媒は、前記オレフィン(共)重合用予備活性化触媒中に存在する溶媒、未反応のオレフィン、有機金属化合物(AL1)、および電子供与体(E1)等を濾別またはデカンテーションして除去して得た粉粒体、またはこの粉粒体に溶媒を添加した懸濁液と、追加の有機金属化合物(AL2)および所望により電子供与体(E2)とを組み合わせてもよく、また、存在する溶媒および未反応のオレフィンを減圧蒸留または不活性ガス流等により蒸発させて除去して得た粉粒体またはこの粉粒体に溶媒を添加した懸濁液と、所望により有機金属化合物(AL2)および電子供与体(E2)とを組み合わせ製造してもよい。

【0098】次に本発明のポリオレフィン組成物の製造方法においては、前記のオレフィン(共)重合用予備活性

化触媒またはオレフィン本(共)重合用触媒の存在下に、オレフィンを本(共)重合する。オレフィン(共)重合用予備活性化触媒またはオレフィン本(共)重合用触媒の使用量は、重合容積1リットルあたり、オレフィン(共)重合用予備活性化触媒中の遷移金属原子に換算して、0.001~1,000ミリモル、好ましくは0.005~500ミリモル使用する。遷移金属化合物触媒成分の使用量を上記範囲とすることにより、オレフィンの効率的かつ制御された(共)重合反応速度を維持することができる。

【0099】本発明におけるオレフィンの本(共)重合は、その重合プロセスとして公知のオレフィン(共)重合プロセスが使用可能であり、具体的にはプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、ドデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、他にガソリン留分や水素化ジゼル油留分等の不活性溶媒中で、オレフィンの(共)重合を実施するスラリー重合法、オレフィン自体を溶媒として用いるバルク重合法、オレフィンの(共)重合を気相中で実施する気相重合法、さらに(共)重合して生成するポリオレフィンが液状である溶液重合、あるいはこれらのプロセスの2以上を組み合わせた重合プロセスを使用することができる。

【0100】上記のいずれの重合プロセスを使用する場合も、重合条件として、重合温度は20~120℃、好ましくは30~100℃、特に好ましくは40~100℃の範囲、重合圧力は0.1~5MPa、好ましくは0.3~5MPaの範囲において、連続的、半連続的、若しくはバッチ的に重合時間は5分間~24時間程度の範囲が採用される。上記の重合条件を採用することにより、ポリオレフィンを高効率かつ制御された反応速度で生成させることができる。

【0101】本発明のポリオレフィン組成物の製造方法のより好ましい態様においては、本(共)重合において生成するポリオレフィンおよび最終的に得られるポリオレフィン組成物の固有粘度 $[\eta]$ が0.2~10dl/g、好ましくは0.7~5dl/gの範囲となり、かつ得られるポリオレフィン組成物中に、使用したオレフィン(共)重合用予備活性化触媒に由来するポリオレフィン(A)が0.01~5重量%の範囲となるように重合条件を選定する。また、公知のオレフィンの重合方法と同様に、重合時に水素を用いることにより得られる(共)重合体の分子量を調節することができる。

【0102】得られるポリオレフィン組成物の固有粘度 $[\eta]$ が0.2dl/g未満であると、最終的に得られるポリオレフィン成形品の機械的特性が悪化し、また10dl/gを超えると成形性が悪化する。

【0103】一方、オレフィン(共)重合用予備活性化触媒に由来するポリオレフィン(A)の含有量が、得られる

ポリオレフィン組成物中において、0.01重量%未満であると、ポリオレフィン組成物の熔融張力と結晶化温度の向上効果が少なく、また5重量%を超えるとこれらの効果が飽和するばかりでなく、ポリオレフィン組成物の均質性が損なわれる場合がある。

【0104】本発明のポリオレフィン組成物の製造方法において、本(共)重合に使用されるオレフィンとして、炭素数2~12のオレフィンが好ましく用いられる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン等、特に好ましくはエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンが挙げられ、これらのオレフィンは1種のみならず2種以上使用することが可能である。

【0105】これらのオレフィンの本(共)重合で得られるポリオレフィンはオレフィン単重合体のみならず、主単量体であるオレフィン重合単位を50重量%以上含有するオレフィン・ランダム共重合体もしくはオレフィン・ブロック共重合体であり、好ましくはオレフィン単重合体、主単量体であるオレフィン重合単位含有量が90重量%以上のオレフィン・ランダム共重合体もしくは主単量体であるオレフィン重合単位含有量が70重量%以上のオレフィン・ブロック共重合体である。

【0106】オレフィンの本(共)重合の終了後、必要に応じて公知の触媒失活処理工程、触媒残渣除去工程、乾燥工程等の後処理工程を経て、目的とする高熔融張力および高結晶化温度を有するポリオレフィン組成物が最終的に得られる。

【0107】本発明のポリオレフィン組成物の製造方法においては、高分子量のポリオレフィン(A)を予備活性化工程によって生成させ、得られるポリオレフィン組成物中に均一分散させる方法を採用しているため、オレフィン(共)重合用予備活性化触媒の必要量をまとめて調整することが可能な一方、本(共)重合では既存のプロセスを用いて通常のオレフィンの(共)重合を実施すればよいので、通常のポリオレフィン製造と比較して同等の生産性を維持することができる。

【0108】本発明のオレフィン(共)重合用予備活性化触媒を使用するポリオレフィン組成物の製造方法を採用して得られるポリオレフィン組成物は、前記したように高い熔融張力を有している。たとえば、本(共)重合で生成するポリオレフィンがポリプロピレンの場合には、最終的に得られるポリプロピレン組成物の230℃における熔融張力(MS)と135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ とは、 $\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 1.05$ で表される関係を有することが見いだされた。

【0109】ただし、230℃における熔融張力(MS)は、メルトテンションテスター2型((株)東洋精機製作所製)を用い、装置内においてポリオレフィンを230

10

20

30

40

50

℃に加熱し、溶融ポリオレフィンを経径2.095mmのノズルから20mm/分の速度で23℃の大気中に押し出してストランドとし、得られたストランドを3.14m/分の速度で引き取る際の糸状ポリオレフィンの張力を測定した値(単位:cN)である。

【0110】本(共)重合の終了後、必要に応じて公知の触媒失活処理工程、触媒残渣除去工程、乾燥工程等の後処理を経て、例えばポリプロピレン組成物(PP)を得る。以下は説明の都合上、ポリプロピレン組成物(PP)を例に挙げて説明する。

【0111】本発明において、フェノール系安定剤は、得られるポリプロピレン組成物の、成形時における熱安定性、高溶融張力および高結晶化温度を発現させる成分として添加される。

【0112】添加量は、A)成分のポリプロピレン組成物(PP)に固有の性能を低下させることなく上記の特性を発現させること、および安定剤コストの面からA)成分のポリプロピレン組成物(PP)100重量部に対して0.001~2重量部、好ましくは0.005~1.5重量部、特に好ましくは0.01~1重量部の範囲である。

【0113】フェノール系安定剤としては、ポリプロピレン組成物に使用される従来公知のフェノール骨格を有するフェノール系安定剤が特に限定されることなく用いられるが、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

【0114】2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジシクロヘキシル-*p*-クレゾール、2,6-ジイソプロピル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-*t*-アミル-*p*-クレゾール、2,6-ジ-*t*-オクチル-4-*n*-プロピルフェノール、2,6-ジシクロヘキシル-4-*n*-オクチルフェノール、2-イソプロピル-4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール、2-*t*-ブチル-4-エチル-6-*t*-オクチルフェノール、2-イソブチル-4-エチル-6-*t*-ヘキシルフェノール、2-シクロヘキシル-4-*n*-ブチル-6-イソプロピルフェノール、2-*t*-ブチル-6-(3'-*t*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、*t*-ブチルヒドロキノン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)-*p*-クレゾール]、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-ブチリデンビス(2-*t*-ブチル-*p*-クレゾール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、トリエチレングリコールビス(3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフ

フェニル)プロピオネート)、1,6-ヘキサジオールビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、2,2-チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、*n*-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナミド)、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート-ジエチルエステル、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-*t*-ブチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス[(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、2,4-ビス(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウム、ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)ニッケル、N,N'-ビス[3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)テレフタレート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、2,2-ビス(4-{2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナモイルオキシ)}エトキシフェニル)プロパン、β-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル等が挙げられる。

【0115】これらのうちで、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、*n*-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2-*t*-ブチル-6-(3'-*t*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)などが、特に好ましく用いられ、また、これらのフェノール系安定剤は単独で、あるいは2種以上を組み合わせることで用いることができる。

【0116】本発明において、リン系酸化防止剤は、目的とするポリプロピレン組成物の成形時の高溶融張力および高結晶化温度、ならびに成形品の耐熱酸化劣化性、耐候性、着色防止性を発現させる成分として配合される。

【0117】配合量は、本発明のポリプロピレン組成物



の有する性能発現の面、および酸化防止剤コストの面からA)成分のポリプロピレン組成物(PP)100重量部に対して、0.001~2重量部、好ましくは0.005~1.5重量部、特に好ましくは0.01~1重量部の範囲である。

【0118】リン系酸化防止剤として、ポリプロピレン組成物に使用される従来公知のリン系酸化防止剤を特に限定することなく用いることができ、具体的には、以下のような化合物が挙げられ、これらリン系酸化防止剤の単独使用はもちろんのこと、2種以上のリン系酸化防止剤を併用することもできる。

【0119】テトラキス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレン-ジ-フォスフォナイト、テトラキス(2,4-ジ-*t*-アミルフェニル)-4,4'-ビフェニレン-ジ-フォスフォナイト、テトラキス(2,4-ジ-*t*-ブチル-5-メチルフェニル)-4,4'-ビフェニレン-ジ-フォスフォナイト、テトラキス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)-4,4'-ビフェニレン-ジ-フォスフォナイト、テトラキス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-オクタデシルオキシカルボニルエチル-フェニル)-4,4'-ビフェニレン-ジ-フォスフォナイト、テトラキス〔2,6-ジ-*t*-ブチル-4-(2',4'-ジ-*t*-ブチルフェノキシカルボニル)-フェニル〕-4,4'-ビフェニレン-ジ-フォスフォナイト、テトラキス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-ヘキサデシルオキシカルボニル-フェニル)-4,4'-ビフェニレン-ジ-フォスフォナイト、ビス〔2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)〕-4,4'-ビフェニレン-ジ-フォスフォナイト、ビス〔2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)〕-4,4'-ビフェニレン-ジ-フォスフォナイト、ビス〔2,2'-エチリデン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)〕-4,4'-ビフェニレン-ジ-フォスフォナイト、ビス〔2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)〕-4,4'-ビフェニレン-ジ-フォスフォナイトなどのビフェニレン-ジ-フォスフォナイト：カテシル-2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニルフォスファイト、カテシル-2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニルフォスファイト、 $\alpha$ -ナフチルカテシルフォスファイト、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)-2-ナフチルフォスファイト、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル-ジ-トリデシルフォスファイト)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ジ-トリデシルフォスファイト-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、トリラウリルトリチオフォスファイト、トリセチルトリチオフォスファイト、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナンスレン-10-オキサイド、10-ヒドロキシ-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナンスレン-10-オキサイド、トリフェニルフォスファイト、トリス(ノニルフェニル)フォスファイト、トリス(2,4-ジ

-ノニルフェニル)フォスファイト、トリス(モノ、ジノニルフェニル)フォスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト、トリス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)フォスファイトなど：ジステアリル-ペンタエリスリトール-ジフォスファイト、ジフェニル-ペンタエリスリトール-ジフォスファイト、ビス(ノニルフェニル)-ペンタエリスリトール-ジフォスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-ペンタエリスリトール-ジフォスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-アミルフェニル)-ペンタエリスリトール-ジフォスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチル-5-メチルフェニル)-ペンタエリスリトール-ジフォスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-オクタデシルオキシカルボニルエチル-フェニル)-ペンタエリスリトール-ジフォスファイト、ビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-ヘキサデシルオキシカルボニル-フェニル)-ペンタエリスリトール-ジフォスファイト、ビス〔2,6-ジ-*t*-ブチル-4-(2',4'-ジ-*t*-ブチルフェノキシカルボニル)-フェニル〕-ペンタエリスリトール-ジフォスファイト、ビス〔2,6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-ヘキサデシルオキシカルボニル-フェニル〕-ペンタエリスリトール-ジフォスファイトなどのペンタエリスリトール-ジフォスファイト：テトラキス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-ジフォスファイト、テトラキス(2,4-ジ-*t*-アミルフェニル)-3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-ジフォスファイト、テトラキス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)-3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-ジフォスファイト、テトラキス(2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル)-3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-ジフォスファイト、テトラキス(2,4,6-トリ-*t*-アミルフェニル)-3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-ジフォスファイト、テトラキス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-オクタデシルオキシカルボニルエチル-フェニル)-3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-ジフォスファイト、テトラキス〔2,6-ジ-*t*-ブチル-4-(2',4'-ジ-*t*-ブチル

エノキシカルボニル-フェニル〕-3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-ジフォスファイト、テトラキス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-ヘキサデシルオキシカルボニル-フェニル)-3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-ジフォスファイト、ビス〔2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)〕-3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-ジフォスファイト、ビス〔2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)〕-3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-ジフォスファイト、ビス〔2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-アミルフェニル)〕-3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-ジフォスファイト、ビス〔2,2'-エチリデン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)〕-3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-ジフォスファイト、ビス〔2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)〕-3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-ジフォスファイト、ビス〔2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-アミルフェニル)〕-3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-ジフォスファイトなどのテトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-ジフォスファイト:2,2'-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルフォスファイト、2,2'-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)ノニルフォスファイト、2,2'-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)ラウリルフォスファイト、2,2'-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)トリデシルフォスファイト、2,2'-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)ミリスチルフォスファイト、2,2'-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)ステアリルフォスファイト、2,2'-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト、2,2'-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)フォスファイト、2,2'-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)(2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト、2,2'-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-オクタデシルオキシカルボニルエチル-フェニル)フォスファイト、2,2'-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)〔2,6-ジ-*t*-ブチル-4-(2',4'-ジ-*t*-ブチルフェノキシカルボニル-フェニル)〕フォスファイト、2,2'-ビス(4,6-

ジ-*t*-ブチルフェニル) (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-  
 ヘキサデシルオキシカルボニルフェニル) フォスファ  
 イトなどの2,2'-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニ  
 ル) フォスファイト: 2,2'-メチレン-ビス(4-メチ  
 ル-6-*t*-ブチルフェニル) オクチルフォスファイト、  
 2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェ  
 ニル) ノニルフォスファイト、2,2'-メチレン-ビス  
 (4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) ラウリルフォスフ  
 ァイト、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブ  
 チルフェニル) トリデシルフォスファイト、2,2'-メ  
 チレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) ミリ  
 スチルフォスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4-メ  
 チル-6-*t*-ブチルフェニル) ステアリルフォスファ  
 イト、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチル  
 フェニル) (2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスファ  
 イト、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチ  
 ルフェニル) (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニ  
 ル) フォスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4-メチ  
 ル-6-*t*-ブチルフェニル) (2,4,6-トリ-*t*-ブチル  
 フェニル) フォスファイト、2,2'-メチレン-ビス  
 (4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) (2,6-ジ-*t*-ブ  
 チル-4-*n*-オクタデシルオキシカルボニルエチル-フェ  
 ニル) フォスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4-メ  
 チル-6-*t*-ブチルフェニル) [2,6-ジ-*t*-ブチル-4  
 -(2',4'-ジ-*t*-ブチルフェノキシカルボニル)-フェ  
 ニル] フォスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4-  
 メチル-6-*t*-ブチルフェニル) (2,6-ジ-*t*-ブチル-  
 4-*n*-ヘキサデシルオキシカルボニルフェニル) フォ  
 スファイトなどの2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-  
 6-*t*-ブチルフェニル) フォスファイト: 2,2'-メチ  
 レン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) オクチルフ  
 ォスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-  
 ブチルフェニル) ノニルフォスファイト、2,2'-メチ  
 レン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) ラウリルフ  
 ォスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-  
 ブチルフェニル) トリデシルフォスファイト、2,2'-  
 メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) ミリス  
 チルフォスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4,6-  
 ジ-*t*-ブチルフェニル) ステアリルフォスファイト、  
 2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニ  
 ル) (2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスファイト、  
 2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニ  
 ル) (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) フォス  
 ファイト、2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチ  
 ルフェニル) (2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル) フ  
 ォスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-  
 ブチルフェニル) (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-オクタ  
 デシルオキシカルボニルエチル-フェニル) フォスフ  
 ァイト、2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフ  
 エニル) [2,6-ジ-*t*-ブチル-4-(2',4'-ジ-*t*-ブチ

50

どの2,2'-エチリデン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト: 2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルフォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)ノニルフォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)ラウリルフォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)トリデシルフォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)ミリスチルフォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)ステアリルフォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)フォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)(2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-オクタデシルオキシカルボニルエチル-フェニル)フォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル){2,6-ジ-*t*-ブチル-4-(2',4'-ジ-*t*-ブチルフェノキシカルボニル)-フェニル}フォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-ヘキサデシルオキシカルボニル-フェニル)フォスファイトなどの2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト: 2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-アミルフェニル)オクチルフォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-アミルフェニル)ステアリルフォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-アミルフェニル)(2,4-ジ-*t*-アミルフェニル)フォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-アミルフェニル)(2,4,6-トリ-*t*-アミルフェニル)フォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-アミルフェニル)(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-オクタデシルオキシカルボニルエチル-フェニル)フォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-アミルフェニル){2,6-ジ-*t*-ブチル-4-(2',4'-ジ-*t*-ブチルフェノキシカルボニル)-フェニル}フォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-アミルフェニル)(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-ヘキサデシルオキシカルボニル-フェニル)フォスファイトなどの2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-アミルフェニル)フォスファイト: 2,2'-チオ-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)オクチルフォスファイト、2,2'-チオ-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)ノニルフォスファイト、2,2'-チオ-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)ラウリルフォスファイト、2,2'-チオ-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチ

ルフェニル)トリデシルフォスファイト、2,2'-チオ-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)ミリスチルフォスファイト、2,2'-チオ-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)ステアシルフォスファイト、2,2'-チオ-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスファイト、2,2'-チオ-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)フォスファイト、2,2'-チオ-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)(2,4,6-トリ-t-ブチルフェニル)フォスファイト、2,2'-チオ-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)(2,6-ジ-t-ブチル-4-n-オクタデシルオキシカルボニルエチルフェニル)フォスファイト、2,2'-チオ-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)[2,6-ジ-t-ブチル-4-(2',4'-ジ-t-ブチルフェノキシカルボニル)-フェニル]フォスファイト、2,2'-チオ-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)(2,6-ジ-t-ブチル-4-n-ヘキサデシルオキシカルボニルフェニル)フォスファイトなどの2,2'-チオ-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)フォスファイト:2,2'-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-ビス(4-t-アミル-6-メチルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-ビス(4-s-エイコシルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-n-ニルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジノニルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-(1'-メチルシクロヘキシル)フェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-i-プロピリデン-ビス(4-n-ニルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-ブチリデン-ビス(4,6-ジメチルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-アミルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4-s-ブチル-6-t-ブチルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4-メチ

ル-6-t-オクチルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-ブチリデン-ビス(4-メチル-6-(1'-メチルシクロヘキシル)フェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジメチルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-チオ-ビス(4-t-オクチルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-チオ-ビス(4,6-ジ-s-アミルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-チオ-ビス(4,6-ジ-i-オクチルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-チオ-ビス(5-t-ブチルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-チオ-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-チオ-ビス(4-メチル-6-α-メチルベンジルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-チオ-ビス(3-メチル-4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フルオロフォスファイト、2,2'-チオ-ビス(4-t-アミルフェニル)フルオロフォスファイトなどのフルオロフォスファイト:ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)]-エチレングリコール-ジフォスファイト、ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)]-1,4-ブタンジオール-ジフォスファイト、ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)]-1,6-ヘキサジオール-ジフォスファイト、ビス[2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)]-3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン-ジフォスファイト、ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)]-3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン-ジフォスファイト、ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-アミルフェニル)]-3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン-ジフォスファイト、ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)]-3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン-ジフォスファイト、ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)]-3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン-ジフォスファイト、ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-アミルフェニル)]-3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン-ジフォスファイト、ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)]-N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)オキサミド-ジフォスファイトなどのジフォスファイト:トリス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)]-グリセリン-トリフォスファイト、ト

リス〔2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)〕-トリメチロールエタン-トリフォスファイト、トリス〔2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)〕-トリメチロールプロパン-トリフォスファイト、トリス〔2,2'-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)〕-トリエタノールアミン-トリフォスファイト、トリス〔2,2'-ビス(4,6-ジ-*t*-アミルフェニル)〕-トリエタノールアミン-トリフォスファイト、トリス〔2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)〕-トリエタノールアミン-トリフォスファイト、トリス〔2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-アミルフェニル)〕-トリエタノールアミン-トリフォスファイト、トリス〔2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)〕-トリエタノールアミン-トリフォスファイト、トリス〔2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-アミルフェニル)〕-トリエタノールアミン-トリフォスファイト、トリス〔2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)〕-*N,N',N'*-トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート-トリフォスファイトなどのトリフォスファイト：テトラキス〔2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)〕-エリスリトール-テトラフォスファイト、テトラキス〔2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)〕-ペンタエリスリトール-テトラフォスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチル-6-メチルフェニル)エチルフォスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチル-6-メチルフェニル)2-エチルヘキシルフォスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチル-6-メチルフェニル)ステアシルフォスファイト、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル-2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオールフォスファイトなど。

【0120】本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、上記のリン系酸化防止剤以外の酸化防止剤を併用することも可能である。そのような酸化防止剤として、ポリプロピレン組成物に使用される従来公知の前記フェノール系酸化防止剤やチオ系酸化防止剤が挙げられる。チオ系酸化防止剤として、たとえばジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアシルチオジプロピオネート、ラウリルステアシルチオジプロピオネート、ジラウリルステアシルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス(3-ラウリルチオジプロピオネート)、ジオクタデシルジスルフィド、ジステアシルチオジブチレート等などが挙げられる。

【0121】これらのフェノール系およびチオ系酸化防止剤は、単独であるいは2種以上をリン系酸化防止剤と組み合わせて用いることができる。これらの酸化防止剤の配合量は、それぞれ、ポリプロピレン組成物100重量部に対して0.001~1.5重量部、好ましくは0.005~1重量部、特に好ましくは0.01~0.5重量部である。

【0122】本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、上記の安定剤以外の種々の安定剤を必要に応じて添加し併用することもできる。そのような安定剤としては、たとえば、本発明の組成物に使用するポリプロピレン中に存在する、触媒残渣であるハロゲンを捕捉する作用を有するハロゲン捕捉剤があげられる。ハロゲン捕捉剤の使用により、本発明の組成物の熱安定性、臭気、色相、腐食性、耐候性などを更に改善することができる。

10 【0123】ハロゲン捕捉剤として、脂肪酸金属塩、アルカノイル乳酸金属塩、脂肪酸ヒドロキシ酸金属塩、ハイドロタルサイト類、リチウムアルミニウム複合水酸化物塩、金属酸化物、金属水酸化物、炭酸金属塩、脂肪酸リン酸金属塩、エポキシ化合物、脂肪酸アミン、脂肪酸アミド、ヒンダートアミン系化合物、アミノトリアジン系化合物等が使用可能である。具体的なハロゲン捕捉剤を下記に挙げる。

【0124】酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、 $\alpha$ -メチル酪酸、ヘキサノ酸、ソルビン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサノ酸、ノナン酸、デカン酸、カプロレイン酸、ウンデカン酸、ウンデシレン酸、ラウリン酸、リンドル酸、ミリスチン酸、フィゼテリン酸、ミリストレイン酸、バルミチン酸、バルミトレイン酸、ヒラゴ酸、ステアリン酸、ベトロセリン酸、オレイン酸、エライジン酸、アスクレピン酸、バクセン酸、リノール酸、 $\alpha$ -エレオステアリン酸、 $\beta$ -エレオステアリン酸、ブニカ酸、リノレン酸、 $\gamma$ -リノレン酸、モロクチ酸、ステアリドン酸、ステアロール酸、アラキン酸、ガドレイン酸、ゴンドイン酸、アラキドン酸、ベヘン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、イワシ酸、リグノセリン酸、セラコレイン酸、ニシン酸、セロチン酸、キシメン酸、モンタン酸、メリシン酸、ルメクエン酸などの脂肪酸の金属塩：ドデカノイル乳酸、テトラデカノイル乳酸およびオクタデカノイル乳酸などのアルカノイル乳酸の金属塩、グリコール酸、乳酸、ヒドロアクリル酸、 $\alpha$ -オキシ酪酸、タルトロン酸、グリセリン酸、リンゴ酸、酒石酸、メソ酒石酸、ブドウ酸、クエン酸、2-ヒドロキシテトラデカン酸、イブロール酸、2-ヒドロキシヘキサデカン酸、ヤラビノール酸、ユニベリン酸、アンブレットール酸、アリューリット酸、2-ヒドロキシオクタデカン酸、12-ヒドロキシオクタデカン酸、18-ヒドロキシオクタデカン酸、9,10-ジヒドロキシオクタデカン酸、リシノール酸、カムロレン酸、リカン酸、フェロン酸、セレブロン酸などの脂肪酸ヒドロキシ酸の金属塩：ナフテン酸金属塩など脂環族カルボン酸の金属塩：安息香酸、*p-t*-ブチル安息香酸などの芳香族カルボン酸の金属塩：ヒドロキシナフテン酸金属塩などの脂環族ヒドロキシ酸の金属塩：サリチル酸、*m*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸などの芳香族ヒドロキ

40

50

シ酸の金属塩：各種のアミノ酸金属塩：ハイドロタルサイト類：塩基性アルミニウム・リチウム・ヒドロキシ・カーボネート・ハイドレートおよび塩基性アルミニウム・リチウム・ヒドロキシ・サルフェート・ハイドレートなどのリチウムアルミニウム複合水酸化物塩：金属酸化物：金属水酸化物：炭酸金属塩：リン酸金属塩：（モノ、ジミックスド）ヘキシルリン酸、（モノ、ジミックスド）オクチルリン酸、（モノ、ジミックスド）2-エチルヘキシルリン酸、（モノ、ジミックスド）デシルリン酸、（モノ、ジミックスド）ラウリルリン酸、（モノ、ジミックスド）ミリスチルリン酸、（モノ、ジミックスド）パルミチルリン酸、（モノ、ジミックスド）ステアリルリン酸、（モノ、ジミックスド）オレイルリン酸、（モノ、ジミックスド）リノールリン酸、（モノ、ジミックスド）リノリルリン酸、（モノ、ジミックスド）ドコシルリン酸、（モノ、ジミックスド）エルシルリン酸、（モノ、ジミックスド）テトラコシルリン酸、（モノ、ジミックスド）ヘキサコシルリン酸、（モノ、ジミックスド）オクタコシルリン酸塩などの脂肪族リン酸の金属塩：ビス（p-t-ブチルフェニル）リン酸、モノ（p-t-ブチルフェニル）リン酸、2,2'-メチレン-ビス（4,6-ジ-t-ブチルフェニル）リン酸、2,2'-メチレン-ビス（4,6-ジ-t-アミルフェニル）リン酸、2,2'-エチリデン-ビス（4,6-ジ-t-ブチルフェニル）リン酸、2,2'-エチリデン-ビス（4,6-ジ-t-アミルフェニル）リン酸などの芳香族リン酸の金属塩：三塩基性硫酸鉛：ヒドラゾン：アルケン：環状エステル：有機金属化合物：ベンズヒドロール：エビクロルヒドリンとビスフェノールAとの縮合物、2-メチルエビクロルヒドリンとビスフェノールAとの縮合物、トリグリシジルイソシアヌレート、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ヒマシ油などのエポキシ化合物：ヒドロキシルアミン：オクチルアミン、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、パルミチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、ココアミン、タロウアミン、ソイアミン、N,N-ジココアミン、N,N-ジタロウアミン、N,N-ジソイアミン、N-ラウリル-N,N-ジメチルアミン、N-ミリスチル-N,N-ジメチルアミン、N-パルミチル-N,N-ジメチルアミン、N-ステアリル-N,N-ジメチルアミン、N-ココ-N,N-ジメチルアミン、N-タロウ-N,N-ジメチルアミン、N-ソイ-N,N-ジメチルアミン、N-メチル-N,N-ジタロウアミン、N-メチル-N,N-ジココアミン、N-オレイル-1,3-ジアミノプロパン、N-タロウ-1,3-ジアミノプロパン、ヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族アミン：N-ラウリル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-パルミチル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-ステアリル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-ドコシル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-ココ-N,N,N-トリメチルアン

モニウムクロライド、N-タロウ-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-ソイ-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド、N,N,N-トリエチル-N-ベンジルアンモニウムクロライド、N-ラウリル-N,N-ジメチル-N-ベンジルアンモニウムクロライド、N-ミリスチル-N,N-ジメチル-N-ベンジルアンモニウムクロライド、N-ステアリル-N,N-ジメチル-N-ベンジルアンモニウムクロライド、N-ココ-N,N-ジメチル-N-ベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジオレイル-N,N-ジメチルアンモニウムクロライド、N,N-ジココ-N,N-ジメチルアンモニウムクロライド、N,N-ジタロウ-N,N-ジメチルアンモニウムクロライド、N,N-ジイソ-N,N-ジメチルアンモニウムクロライド、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-N-ラウリル-N-メチルアンモニウムクロライド、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-N-ステアリル-N-メチルアンモニウムクロライド、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-N-オレイル-N-メチルアンモニウムクロライド、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-N-ココ-N-メチルアンモニウムクロライド、N,N-ビス（ポリオキシエチレン）-N-ラウリル-N-メチルアンモニウムクロライド、N,N-ビス（ポリオキシエチレン）-N-ステアリル-N-メチルアンモニウムクロライド、N,N-ビス（ポリオキシエチレン）-N-オレイル-N-メチルアンモニウムクロライド、N,N-ビス（ポリオキシエチレン）-N-ココ-N-メチルアンモニウムクロライドなどのアンモニウムクロライド：N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）ラウリルアミノベタイン、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）トリデシルアミノベタイン、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）ミリスチルアミノベタイン、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）ペンタデシルアミノベタイン、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）パルミチルアミノベタイン、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）ステアリルアミノベタイン、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）オレイルアミノベタイン、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）ドコシルアミノベタイン、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）オクタコシルアミノベタイン、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）ココアミノベタイン、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）タロウアミノベタインなどのベタイン：ヘキサメチレントトラミン：トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどのアルカノールアミン：N-（2-ヒドロキシエチル）ラウリルアミン、N-（2-ヒドロキシエチル）トリデシルアミン、N-（2-ヒドロキシエチル）ミリスチルアミン、N-（2-ヒドロキシエチル）ペンタデシルアミン、N-（2-ヒドロキシエチル）パルミチルアミン、N-（2-ヒドロキシエチル）ステアリルアミン、N-（2-ヒドロキシエチル）オレイルアミン、N-（2-ヒドロキシエチル）ドコシルアミン、N-（2-ヒドロキシエチル）オクタコシルアミン、N-（2-ヒドロキシエチル）ココアミン、

10

20

30

40

50

ル) -1,6-ジアミノヘキサン、N,N-ジタロウ-N', N'-ビス(2-ヒドロキシエチル) -1,6-ジアミノヘキサンなどのジアミノアルキル：オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘン酸アミド、モンタン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、N-オレイルオレイン酸アミド、N-ステアリルオレイン酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N-オレイルバルミチン酸アミド、N,N'-メチレン-ビス-ラウリン酸アミド、N,N'-メチレン-ビス-ミリスチン酸アミド、N,N'-メチレン-ビス-バルミチン酸アミド、N,N'-メチレン-ビス-バルミトリン酸アミド、N,N'-メチレン-ビス-ステアロアミド、N,N'-メチレン-ビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド、N,N'-メチレン-ビス-オレイン酸アミド、N,N'-メチレン-ビス-ベヘン酸アミド、N,N'-メチレン-ビス-エルカ酸アミド、N,N'-メチレン-ビス-モンタン酸アミド、N,N'-エチレン-ビス-ラウリン酸アミド、N,N'-エチレン-ビス-ミリスチン酸アミド、N,N'-エチレン-ビス-バルミチン酸アミド、N,N'-エチレン-ビス-バルミトリン酸アミド、N,N'-エチレン-ビス-ステアリン酸アミド、N,N'-エチレン-ビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド、N,N'-エチレン-ビス-オレイン酸アミド、N,N'-エチレン-ビス-ベヘン酸アミド、N,N'-エチレン-ビス-エルカ酸アミド、N,N'-エチレン-ビス-モンタン酸アミド、N,N'-ヘキサメチレン-ビス-ステアロアミド、N,N'-ヘキサメチレン-ビス-オレイン酸アミド、N,N'-ヘキサメチレン-ビス-ベヘン酸アミド、N,N'-ジステアリルシュウ酸アミド、N,N'-ジオレイルシュウ酸アミド、N,N'-ジステアリルコハク酸アミド、N,N'-ジオレイルコハク酸アミド、N,N'-ジステアリルアジピン酸アミド、N,N'-ジオレイルセバシン酸アミド、N,N'-ジオレイルセバシン酸アミドなどの脂肪酸アミド：N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ラウリルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)トリデシルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ミリスチルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ペンタデシルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)バルミチルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ステアリルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)オレイルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ドコシルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)オクタコシルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ココアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)タロウアミドなどの脂肪族アミド：ポリオキシエチレンラウリルアミドエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミドエーテル、ポリオキシエチレンオレイルアミドエーテル、ポリオキシエチレンココアミドエーテル、ポリオキシエチレンタロウアミドエーテルなどの脂肪

肪族アミドのポリオキシアルキレンエーテル：4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-アリル-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-ベンジル-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-(4-t-ブチル-2-ブテニル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-メタクリロイルオキシ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン、1-ベンジル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジルマレート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)サクシネート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)サクシネート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)アジペート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)フマレート、ビス(1,2,3,6-テトラメチル-2,6-ジエチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(1-アリル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)フタレート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバケート、1,1'- (1,2-エタンジイル)ビス(3,3,5,5-テトラメチルピペラジノン)、2-メチル-2-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)プロピオンアミド、2-メチル-2-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)イミノ-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)プロピオンアミド、1-プロパギル-4-β-シアノエチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-アセチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル-アセテート、トリメリット酸-トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)エステル、1-アクリロイル-4-ベンジルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)ジブチルマロネート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)ジベンジル-マロネート、ビス(1,2,3,6-テトラメチル-2,6-ジエチル-4-ビペリジル)ジベンジル-マロネート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-2-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロネートなどヒンダートアミン系化合物：ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)-1,5-ジオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-3,3-ジカルボキシレート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-1,5-ジオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-3,3-ジカルボキシレート、ビス(1-アセチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)-1,5-ジオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン-3,3-ジカルボキシレート、1,3-ビス〔2,2'-〔ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)-1,3-ジオキサシクロヘキサン-5,5-ジカルボキシレート〕〕、ビス(2,2,6,6-テトラ

メチル-4-ビペリジル)-2-〔1-メチルエチル〔1,3-ジオキサシクロヘキサン-5,5-ジカルボキシレート〕〕、1,2-ビス〔2,2'-〔ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)-2-メチル-1,3-ジオキサシクロヘキサン-5,5-ジカルボキシレート〕〕、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)-2-〔2-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル-2-メチル-1,3-ジオキサシクロヘキサン-5,5-ジカルボキシレート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)-1,5-ジオキサスピロ〔5.11〕ヘプタデカン-3,3-ジカルボキシレートなどのヒンダートアミン系化合物：ヘキサン-1',6'-ビス-(4-カルバモイルオキシ-1-n-ブチル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン)、トルエン-2',4'-ビス(4-カルバモイルオキシ-1-n-ブチル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン)、ジメチル-ビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-オキシ)-シラン、フェニル-トリス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-オキシ)-シラン、トリス(1-プロピル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)-フォスファイト、トリス(1-プロピル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)-フォスフェート、フェニル-〔ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)〕-フォスフォネート、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボンアミド、テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボンアミドなどのヒンダートアミン系化合物：2-ジブチルアミノ-4,6-ビス(9-アザ-3-エチル-8,8,10,10-テトラメチル-1,5-ジオキサスピロ〔5.5〕-3-ウンデシルメトキシ)-s-トリアジン、2-ジブチルアミノ-4,6-ビス(9-アザ-3-エチル-8,8,9,10,10-ペンタメチル-1,5-ジオキサスピロ〔5.5〕-3-ウンデシルメトキシ)-s-トリアジン、テトラキス(9-アザ-3-エチル-8,8,10,10-テトラメチル-1,5-ジオキサスピロ〔5.5〕-3-ウンデシルメチル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(9-アザ-3-エチル-8,8,9,10,10-ペンタメチル-1,5-ジオキサスピロ〔5.5〕-3-ウンデシルメチル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、トリデシル・トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、トリデシル・トリス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ジ(トリデシル)・ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボ



キシレート、ジ(トリデシル)・ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、2,2,4,4-テトラメチル-7-オキサ-3,20-ジアザジスピロ〔5.1.1.1.2〕ヘンエイコサン-21-オン、3,9-ビス〔1,1-ジメチル-2-(トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジルオキシカルボニル)ブチルカルボニルオキシ)エチル〕-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン、3,9-ビス〔1,1-ジメチル-2-(トリス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジルオキシカルボニル)ブチルカルボニルオキシ)エチル〕-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカンなどのヒンダートアミン系化合物:ポリ(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジリアクリレート)、ポリ(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジリアクリレート)、ポリ(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジルメタクリレート)、ポリ(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジルメタクリレート)、ポリ〔〔ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イタコネート〕〔ビニルブチルエーテル〕〕、ポリ〔〔ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)イタコネート〕〔ビニルブチルエーテル〕〕、ポリ〔〔ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イタコネート〕〔ビニルオクチルエーテル〕〕、ポリ〔〔ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)イタコネート〕〔ビニルオクチルエーテル〕〕、ジメチルサクシネート-2-(4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジル)エタノール縮合物などのヒンダートアミン系化合物:ポリ〔ヘキサメチレン〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕〕、ポリ〔エチレン〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕〕、ポリ〔〔1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル〕〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕〕、ポリ〔〔6-(ジエチルイミノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル〕〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕〕、ポリ〔〔6-(2-エチルヘキシル)イミノ〕-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル〕〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕〕、ポリ〔〔6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ〕-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル〕〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕〕、ポリ〔〔6-(シクロヘキシルイミノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル〕〔(2,2,6,6-テトラ

メチル-4-ビペリジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕〕、ポリ〔〔6-モルフォリノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル〕〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕〕、ポリ〔〔6-(ブトキシイミノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル〕〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕〕、ポリ〔〔6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)オキシ〕-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル〕〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕〕などのヒンダートアミン系化合物:ポリ〔オキシ〔6-(1-ビペリジル)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイルオキシ-1,2-エタンジイル〕〔(2,2,6,6-テトラメチル-3-オキソ-1,4-ビペリジル)-1,2-エタンジイル〕〔(3,3,5,5-テトラメチル-2-オキソ-1,4-ビペリジル)-1,2-エタンジイル〕〕、ポリ〔オキシ〔6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ〕-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイルオキシ-1,2-エタンジイル〕〔(2,2,6,6-テトラメチル-3-オキソ-1,4-ビペリジル)-1,2-エタンジイル〕〔(3,3,5,5-テトラメチル-2-オキソ-1,4-ビペリジル)-1,2-エタンジイル〕〕、ポリ〔〔6-(エチルアセチル)イミノ〕-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル〕〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕〕、ポリ〔〔6-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)ブチルイミノ〕-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル〕〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ〕〕などのヒンダートアミン系化合物:1,6,11-トリス〔〔4,6-ビス(N-ブチル-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)アミノ)-1,3,5-トリアジン-2-イル〕アミノ〕ウンデカン、1,6,11-トリス〔〔4,6-ビス(N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アミノ)-1,3,5-トリアジン-2-イル〕アミノ〕ウンデカン、1,6,11-トリス〔〔4,6-ビス(N-オクチル-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)アミノ)-1,3,5-トリアジン-2-イル〕アミノ〕ウンデカン、1,6,11-トリス〔〔4,6-ビス(N-オクチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アミノ)-1,3,5-トリアジン-2-イル〕アミノ〕ウンデカン、1,5,8,12-テトラキス〔4,6-ビス(N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)-ブチルアミノ)-1,3,5-トリアジン-2-イル〕-1,5,8,12-テトラアザドデカン、1,5,8,

1,2-テトラキス〔4,6-ビス(N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-ブチルアミノ)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-1,5,8,12-テトラアザドデカンなどのヒンダートアミン系化合物: 2,4,6-トリアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メチル-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-フェニル-1,3,5-トリアジン、1,4-ビス(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)ブタン、3,9-ビス〔2-(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアザフェニル)エチル〕-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカンなどのアミノトリアジン系化合物: また、前記金属塩の金属種として、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛もしくはアルミニウムなどを例示でき、上述の金属塩としては正塩はもちろんのこと、各種の塩基性塩を包含する。特に脂肪酸金属塩、アルカノイル乳酸金属塩、脂肪酸ヒドロキシ酸金属塩、ハイドロタルサイト類、リチウムアルミニウム複合水酸化物塩、金属酸化物、金属水酸化物、炭酸金属塩、脂肪酸リン酸金属塩、エポキシ化合物、脂肪酸アミン、脂肪酸アミド、ヒンダートアミン系化合物、アミノトリアジン系化合物およびこれらの2種以上の混合物が好ましい。これらハロゲン捕捉剤の単独使用はもちろんのこと、2種以上のハロゲン捕捉剤を併用することもできる。

【0125】ハロゲン捕捉剤の添加量は、A)成分のポリプロピレン組成物(PP)100重量部に対して0.001~2重量部、好ましくは0.005~1.5重量部、特に好ましくは0.01~1重量部である。

【0126】本発明の組成物には、上記のハロゲン捕捉剤以外に通常ポリプロピレンに添加される各種の添加剤、たとえば光安定剤、重金属不活性化剤、透明化剤、造核剤、滑剤、帯電防止剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、無滴剤、過酸化物の如きラジカル発生剤、難燃剤、難燃助剤、顔料、有機系や無機系の抗菌剤、タルク、マイカ、クレー、ウォラストナイト、ゼオライト、カオリン、ベントナイト、バーライト、ケイソウ土、アスベスト、二酸化ケイ素、二酸化チタン、硫化亜鉛、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ガラス繊維、チタン酸カリウム、炭素繊維、カーボンブラック、グラファイトおよび金属繊維などの無機充填剤、シラン系、チタネート系、ボロン系、アルミネート系、ジルコアルミネート系などのカップリング剤およびカップリング剤などの表面処理剤で表面処理された前記無機充填剤または木粉、パルプ、故紙、合成繊維、天然繊維などの有機充填剤を、本発明の目的を損なわない範囲で併用することができる。

【0127】以上のようにして得られたオレフィン(共)重合体組成物は、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、更には種々の合成樹脂を配合した後、加熱

熔融混練され、さらに粒状に切断されたベレット状態にて各種成形品の製造用に供することもできる。

【0128】このオレフィン(共)重合体組成物自体が、通常公知の方法で得られたオレフィン(共)重合体樹脂に比べ、中空成形、発泡成形、押出し成形に適し、また、その他の各種成形法においても高速生産性を発揮し得る高熔融張力および高結晶化温度を有する。

【0129】本発明においては、該オレフィン(共)重合体組成物に電離性放射線を照射することにより、さらに、成形性に優れた改質オレフィン(共)重合体組成物、剛性、耐熱性等の物性に優れた改質オレフィン(共)重合体組成物成形品が得られる。

【0130】本発明の改質オレフィン(共)重合体組成物、改質オレフィン(共)重合体組成物成形品が、上述のオレフィン(共)重合体組成物および該組成物成形品よりもさらに、成形性あるいは、成形品の物性に優れるには、改質オレフィン(共)重合体組成物の熔融時の強度や結晶化温度、改質オレフィン(共)重合体組成物成形品の剛性、耐熱性等の物性値が、上述のオレフィン(共)重合体組成物、該組成物成形品のそれらよりも改善されていることが必須要件である。

【0131】改質オレフィン(共)重合体組成物の熔融強度は、改質プロピレン重合体組成物を例にとると、具体的には以下のように230℃における熔融張力(MS)と135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ との関係式

$$\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.950$$

で表される関係を満たすことが好ましい。

【0132】さらに、 $4.24 \times \log[\eta] + 0.40 > \log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.950$ で表される関係を有することが好ましい。しかし、厳密には、用途により好ましい熔融時の強度が異なるため、上記の式のような熔融張力では、熔融時の強度を評価できない場合もある。例えば、発泡成形等においては、電離性放射線の照射線量等の照射条件を調節することによりゲル分を多量に発生させて、熔融時の強度を極端に変化させた方が成形性が良くなる場合もある。

【0133】このように、ゲル分の発生量が多量になると、熔融張力が測定できなくなり、熔融時の強度の改善を上記のような熔融張力と固有粘度との関係式で表せなくなるが、この場合も、成形性の改善さえなされれば、本発明の範囲外とはならない。

【0134】成形品の耐熱性、剛性の改善は、通常は、電離性放射線の照射線量等の条件を適正に調節することにより、ゲル分を発生させ、成形品に架橋構造を導入することによりなされることが好ましい。しかし、用途により好ましい成形品の剛性、耐熱性が異なるため、ゲル分の検出限界以下の改質でも充分な場合もある。この場合も、成形品の耐熱性、剛性等の物性がその用途に応じて適正に改善されている場合は、本発明の範囲である。

【0135】本発明に使用する電離性放射線としては、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、X線、電子線が挙げられるが、好ましいのは、 $\gamma$ 線と電子線であり、実用上もっとも好ましいのは、電子線である。これらの電離性放射線の照射線量率は特に規定されないが、 $\gamma$ 線の場合は、照射線量率として約 $2.6 \times 10^{-2} \text{C} \cdot \text{kg}^{-1} / \text{h}$ 程度、また電子線の場合は、 $\gamma$ 線の500倍以上の照射線量率での照射が可能になる。高線量率での照射が可能な電子線の場合には短時間で多量の改質オレフィン(共)重合体組成物が得られるので経済的に好ましい。

【0136】オレフィン(共)重合体組成物に吸収させる電離性放射線の線量については、特に制限はないが、熔融時の強度の改善と経済性の面から、0.1~1000 K Gyとなる範囲が適当であり、より好ましくは0.5~800 k Gyであり、最も好ましくは1~600 k Gyである。用途により、要される熔融時の強度、要される剛性、耐熱性等の物性値も異なるので、それにあわせて吸収される電離性放射線の線量も調節されなければならない。

【0137】ここで(Gy)とは通常、放射線源に無関係に被照射物1 Kgあたり、1 Jのエネルギーの吸収を生じる電離性放射線の量と定義される。本発明においては、吸収線量は直接測定されないが、被照射物の表面におかれた公知の通常の線量計が吸収し、測定表示された線量と等価であることを意味する。

【0138】オレフィン(共)重合体組成物への電離性放射線照射時の温度は、 $-10 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-5 \sim 60^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $0 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲であれば適正である。また、照射時の雰囲気としては、空気中でも実施することが可能であるが、得られる改質オレフィン(共)重合体組成物の固有粘度のコントロール性と熔融強度、剛性、耐熱性等の物性の改善の面から、不活性ガス雰囲気下、たとえば窒素雰囲気下において実施することが好ましい。

【0139】また、用途によっては、オレフィン(共)重合体組成物の成形性には満足し、該組成物成形品の剛性、耐熱性等の物性のみの改善を図りたい場合もある。このような場合は、まず、パウダー状のオレフィン(共)重合体組成物に、必要に応じて、前述したようなフェノール系安定剤、リン系酸化防止剤、チオ系酸化防止剤、ハロゲン補足剤等を前述のような配合量添加して、また、必要に応じて、それ以外の酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、着色剤、無機質または有機質の充填剤等の各種添加剤、さらには必要に応じて種々の合成樹脂を配合した後、通常の加熱混練機にかけられ、粒状のペレットの形になされる。次にこのペレット状態のオレフィン(共)重合体組成物を各種用途に応じて成形した後、その該オレフィン(共)重合体組成物成形品に、電離性放射線を照射することにより、剛性、耐熱性等の物性が改善さ

れた改質オレフィン(共)重合体組成物成形品を得るのも、本発明の一方法である。この場合の照射線量、照射時の温度、照射雰囲気等の条件は、オレフィン(共)重合体組成物に照射するときと同様の条件を用いることができる。

【0140】本発明の方法において上記の電離性放射線照射後の被照射物は、引き続き $60 \sim 350^\circ\text{C}$ 、好ましくは $80 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度にて加熱処理を実施する。該加熱処理は被照射物中の残留ラジカルを消滅させる目的で実施されるが、加熱処理の1態様は、熔融混練機を用いて $190 \sim 350^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $190 \sim 300^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは $200 \sim 280^\circ\text{C}$ にて加熱熔融混練することである。該熔融混練時間は、熔融混練機により異なり特定されないが、通常20秒~30分程度で充分である。通常、熔融混練後は、引き続き粒状に切断しペレット化される。なお、熔融混練機としては公知の通常の熔融混練機が用いられる。たとえば、一軸押出機、二軸押出機、これらとギャポンを組み合わせた押出機、ブラベンダー、バンバリーミキサー等である。また熔融混練の際には、必要に応じて加熱熔融前に、前述のような酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、着色剤、無機質または有機質の充填剤等の各種添加剤を配合することができる。

【0141】加熱処理の別の態様として、 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $100 \sim 150^\circ\text{C}$ にて加熱処理する方法がある。該態様は、得られる改質オレフィン(共)重合体組成物をパウダー状態で成形品製造の用に供する場合に好ましい態様である。さらにまた、 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ の加熱処理後、さらに $190 \sim 350^\circ\text{C}$ にて熔融混練する方法も本発明のより好ましい態様である。

【0142】上記の加熱処理は、空気中でも実施することが可能であるが、得られる改質オレフィン(共)重合体組成物の固有粘度のコントロール性と熔融時の強度の改善、また、得られる改質オレフィン(共)重合体組成物成形品の剛性、耐熱性等の物性の改善の面から、不活性ガス雰囲気下、例えば窒素雰囲気下において実施することがより好ましい。

【0143】該加熱処理を実施しないと、得られる改質オレフィン(共)重合体組成物は経時劣化の大きい不安定なものになってしまう。以上の方法により得られる改質オレフィン(共)重合体組成物、改質オレフィン(共)重合体組成物成形品が、本発明の目的を達成するには、前述した必須要件を有していなければならない。

【0144】かくして得られた本発明の改質オレフィン(共)重合体組成物は、熔融張力等の熔融時の強度や結晶化温度が改善され、成形性に優れるため、また、かくして得られた本発明の改質オレフィン(共)重合体組成物成形品は、剛性、耐熱性等の物性が優れるため、中空成形、発泡成形、押し出し成形、熱成形、射出成形、T-

ダイ成形等により、各種工業用部品、中空容器等の各種容器、フィルム、シート、パイプ、繊維等の各種成形品の用に供することができる。

【0145】

【実施例】以下に、本発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明する。ただし、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0146】実施例および比較例において使用する用語の定義および測定方法は以下の通りである。また以下の実施例、比較例においては、ポリプロピレンをPP、ポリエチレンをPEと省略することがある。

(1) 固有粘度 $[\eta]$ : 135℃のテトラリン中における極限粘度を、オストヴァルト粘度計(三井東圧化学(株)製)により測定した値(単位: dl/g)。

(2) 熔融張力(MS): メルトテンションテスター2型((株)東洋精機製作所製)により測定した値(単位: cN)。

(3) 結晶化温度(Tc): DSC7型示差走査熱量分析計(パーキン・エルマー社製)を用いてポリプロピレン組成物を室温から30℃/分の昇温条件下230℃まで昇温し、同温度にて10分間保持後、-20℃/分にて-20℃まで降温し、同温度にて10分間保持した後、20℃/分の昇温条件下で230℃まで昇温し、同温度にて10分間保持後、-80℃/分にて150℃まで降温し、さらに150℃からは-5℃/分にて降温しながら結晶化時の吸収熱の最大ピークを示す温度を測定した値(単位: °C)。

(4) ゲル分率: ベレットまたはテストピース状樹脂を細かく切断されたものを、500メッシュの金網にいれ、沸騰キシレンで24時間抽出し、抽出残分を算出し、これをゲル分率(%)として評価し、架橋度の指標とした。

(5) シートの加熱挙動: 厚み0.4mmのシートを試料シートとする。この試料シートを開口部が300×300mmの大きさの枠に固定し、この固定された試料シートを180℃に保持された加熱炉中に一定時間水平に保持する。

【0147】ポリオレフィン系樹脂およびその組成物を用いたシートは上記評価を行なった場合、一般的に次のような現象が起こる。まず、はじめに加熱されることによりシートの中央部が垂れ下がる。次に、垂れさりの一部分が戻りを起こし、その戻った状態が一定時間継続する。最後に再度垂れ下がりがおこり、その後再び戻る現象おこらない。

【0148】前記の、はじめに垂れ下がった量を「垂下量」(mm)とした。前記の、垂れ下がりの一部分が戻りを起こした状態が継続した時間を「保持時間」(秒)とした。次の式より、「戻り率」(%)を求めた。

$$\left[ \frac{\text{〔垂れ下がりの一部が戻りを起こした量(mm)〕}}{\text{〔はじめに垂れ下がった量(mm)〕}} \right] \times 100$$

これらの「垂下量」、「戻り率」、「保持時間」はシ

トの成形性を評価する指標として用いた。

【0149】

【実施例1】

(1) 遷移金属化合物触媒成分の調整

攪拌機付きステンレス製反応器中において、デカン0.3リットル、無水塩化マグネシウム48g、オルトチタン酸-n-ブチル170gおよび2-エチル-1-ヘキサノール195gを混合し、攪拌しながら130℃に1時間加熱して溶解させ均一な溶液とした。この均一溶液を70℃に加熱し、攪拌しながらフタル酸ジ-*i*-ブチル18gを加え1時間経過後、四塩化ケイ素520gを2.5時間かけて添加し固体を析出させ、さらに70℃に1時間加熱保持した。固体を溶液から分離し、ヘキサンで洗浄して固体生成物を得た。

【0150】固体生成物の全量を1,2-ジクロロエタン1.5リットルに溶解した四塩化チタン1.5リットルと混合し、次いでフタル酸ジ-*i*-ブチル36g加え、攪拌しながら100℃に2時間反応させた後、同温度においてデカンテーションにより液相部を除き、再び、1,2-ジクロロエタン1.5リットルおよび四塩化チタン1.5リットルを加え、100℃に2時間攪拌保持し、ヘキサンで洗浄し乾燥してチタン2.8重量%を含有するチタン含有担持型触媒成分(遷移金属化合物触媒成分)を得た。

【0151】(2) 予備活性化触媒の調整

内容積5リットルの傾斜羽根付きステンレス製反応器を窒素ガスで置換した後、n-ヘキサン2.8リットル、トリエチルアルミニウム(有機金属化合物(AL1))4ミリモルおよび前項で調整したチタン含有担持型触媒成分を9.0g(チタン原子換算で5.26ミリモル)加えた後、プロピレン20g供給し、-2℃で10分間、予備重合を行った。

【0152】別途、同一の条件で行った予備重合により生成したポリマーを分析したところ、チタン含有担持型触媒成分1g当たり、プロピレン2gがポリプロピレン(B)となり、ポリプロピレン(B)の135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_s]$ が2.8dl/gであった。

【0153】反応時間終了後、未反応のプロピレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を1回、窒素置換した後、反応器内の温度を-1℃に保ちつつ、反応器内の圧力が0.59MPaを維持するようにエチレンを反応器に連続的に2時間供給し、予備活性化を行った。

【0154】別途、同一の条件で行った予備活性化重合により生成したポリマーを分析した結果、チタン含有担持型触媒成分1g当たり、ポリマーが24g存在し、かつポリマーの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_{11}]$ が31.4dl/gであった。

【0155】エチレンによる予備活性化重合で生成したチタン含有担持型触媒成分1g当たりのポリエチレン

(A)量( $W_2$ )は、予備活性化処理後のチタン含有担持型触媒成分1g当たりのポリマー生成量( $W_{r2}$ )と予備重合後のチタン含有担持型触媒成分1g当たりのポリプロピレン(B)生成量( $W_1$ )との差として次式で求められる。

$$[0156] \quad W_2 = W_{r2} - W_1$$

また、エチレンによる予備活性化重合で生成したポリエチレン(A)の固有粘度 $[\eta_A]$ は、予備重合で生成したポリプロピレン(B)の固有粘度 $[\eta_B]$ および予備活性化処理で生成したポリマーの固有粘度 $[\eta_T]$ から次式により求められる。

$$[0157] \quad [\eta_A] = ([\eta_{r2}] \times W_{r2} - [\eta_B] \times W_1) / (W_{r2} - W_1) = [\eta_c]$$

上記式に従ってエチレンによる予備活性化重合で生成したポリエチレン(A)量は、チタン含有担持型触媒成分1g当たり22g、固有粘度 $[\eta_A]$ は34.0dl/gであった。

[0158] 反応時間終了後、未反応のエチレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を1回、窒素置換した後、反応器内にジイソプロピルジメトキシシラン(電子供与体(E1))1.6ミリモルを加えた後、プロピレン20gを供給し、1℃で10分間保持し、予備活性化処理後の付加重合を行った。

[0159] 別途、同一の条件で行った付加重合で生成したポリマーの分析結果は、チタン含有担持型触媒成分1g当たり、ポリマーが26g存在し、かつポリマーの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_{r3}]$ が29.2dl/gであり、上記と同様にして算出した付加重合により生成したポリプロピレンの生成量( $W_3$ )は、チタン含有担持型触媒成分1g当たり2g、固有粘度 $[\eta_c]$ は2.8dl/gであった。

[0160] 反応時間終了後、未反応のプロピレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を1回、窒素置換し、本(共)重合用の予備活性化触媒スラリーとした。

(3) ポリプロピレン組成物の製造(プロピレンの本(共)重合)

内容積500リットルの攪拌機付き、ステンレス製重合器を窒素置換した後、20℃においてn-ヘキサン240リットル、トリエチルアルミニウム(有機金属化合物(AL2))780ミリモル、ジイソプロピルジメトキシシラン(電子供与体(E2))78ミリモルおよび前記で得た予備活性化触媒スラリーの1/2量を重合器内に投入した。引き続いて、水素15リットルを重合器内に導入し、70℃に昇温した後、重合温度70℃の条件下、重合器内の気相部圧力が0.79MPaに保持しながらプロピレンを連続的に2時間、重合器内に供給しプロピレンの本重合を実施した。

[0161] 重合時間経過後、メタノール1リットルを重合器内に導入し、触媒失活反応を70℃にて15分間実施、引きつづき、未反応ガスを排出後、溶媒分離、重

合体の乾燥を行い、固有粘度 $[\eta_r]$ が2.73dl/gのポリマー40.1Kgを得た。得られたポリマーは(a)成分に該当する予備活性化重合によるポリエチレン(A)含有率0.25重量%のポリプロピレン組成物であり、(b)成分のポリプロピレンの固有粘度 $[\eta_c]$ は2.65dl/gであった。

[0162] 同様にして、別途製造したポリプロピレン組成物100重量部にたいして、2,6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール0.1重量部、およびステアリン酸カルシウム0.1重量部を混合し、混合物をスクリュ-径40mmの押出し造粒機を用いて230℃にて造粒し、ペレットとした。ペレットについて各種物性を評価測定したところ、MFRは0.50g/10分、結晶化温度は116.8℃、熔融張力(MS)は9.0cNであった。その他詳細な物性は表1にまとめて示す。

[0163] (4) ポリプロピレン組成物のパウダーへの電子線野照射

得られたプロピレン重合体組成物のパウダーをコック付きポリエチレンテレフタレート製の袋に200g入れた。ついで袋内を真空にしてから窒素ガスを大気圧まで供給する操作を10回繰り返して袋内を窒素ガス雰囲気とし、電子線照射用コンベア上にポリプロピレン組成物の厚みが1cmとなるように袋を固定した。

[0164] 電子線照射はコッククロフト・ウォルトン型電子線加速器を使用し、加速電圧2MV、電流値1.0mAの条件下で照射窓下20cmのところを、コンベア上のポリエチレンテレフタレート製の袋に入れたプロピレン重合体組成物の吸収線量が10.0kGyとなるようにコンベアを通過させることにより(コンベア速度:0.97m/分)行なった。このときの照射時の温度は25℃であった。

[0165] 続いて電子線照射後のポリプロピレン組成物を、ポリエチレンテレフタレート製の袋に入った窒素雰囲気の状態のままオープン内に持ち込み、同オープン内にて135℃の温度条件下、30分間加熱処理することにより、改質ポリプロピレン組成物のパウダーを得た。

[0166] (5) 改質ポリプロピレン組成物パウダーの造粒

照射工程まで同様にして得られたポリプロピレン組成物100重量部に対して、テトラキス[メチレン-3-(3'-5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン0.1重量部、およびステアリン酸カルシウム0.1重量部を混合し、該混合物をスクリュ-径40mmの押出し造粒機を用いて230℃にて熔融混練、造粒し、ペレット化された改質ポリプロピレン組成物を得た。

[0167] ペレットについて各種物性を評価測定したところ、MFRは、0.80g/10分、結晶化温度は、133.4℃、熔融張力(MS)は13.0cNで

あった。その他詳細な物性は表1にまとめて示す。

【0168】電子線を照射することにより、熔融張力、結晶化温度が大幅に向上したことが確認できた。

【0169】

【実施例2】実施例1と同様にして得られたペレット状のポリプロピレン組成物を得、このペレットから射出成形機で熔融樹脂温度230℃、金型温度50℃JIS形のテストピースを作成した。該テストピースをコック付きポリエチレンテレフタレート製の袋に入れた。ついで袋内を真空にしてから窒素ガスを大気圧まで供給する操作を10回繰り返して袋内を窒素ガス雰囲気とし、電子線照射用コンベア上に袋を固定した。

【0170】電子線照射はコッククロフト・ウォルトン型電子線加速器を使用し、加速電圧2MV、電流値1.0mAの条件下で照射窓下20cmのところを、コンベア上のポリエチレンテレフタレート製フィルムの袋に入れたプロピレン重合体組成物の吸収線量が200kGyとなるようにコンベアを通過させることにより（コンベア速度：0.97m/分）行なった。このときの照射時の温度は25℃であった。

【0171】続いて電子線照射後のポリプロピレン組成物のテストピースを、ポリエチレンテレフタレート製フィルムの袋に入った窒素雰囲気の状態のままオープン内に持ち込み、同オープン内にて135℃の温度条件下、30分間加熱処理することにより、改質ポリプロピレン組成物のテストピースを得た。

【0172】該テストピースについて各種物性を評価測定したところ、MFRは、1.50g/10分、結晶化温度は、131.0℃、ゲル分率35.0%であった。その他詳細な物性は表1にまとめて示す。

【0173】電子線を照射することにより、結晶化温度が大幅に向上し、ゲル分率も35.0%と高くなったことから、架橋構造が導入され、剛性の向上に寄与していることが確認できた。

【0174】

【比較例1】実施例1の(2)において、エチレンによる予備活性化重合にかえて、プロピレン220gを、予備活性化重合開始時に80g、開始30分後に80g、開始60分後に60gと、3回に分けて反応器内に供給したと、(4)の電子線照射工程を省いたこと以外は、実施例1と同様にして、パウダー状のポリプロピレン組成物を得、次に、ペレット化されたポリプロピレン組成物を得た。

【0175】ペレットについて各種物性を評価測定したところ、MFRは、0.50g/10分、結晶化温度は、114.5℃、熔融張力は4.1cNであった。その他詳細な物性は表1にまとめて示す。

【0176】実施例1の(3)の工程で得られる照射前のポリプロピレン組成物、実施例1で最終的に得られる改質ポリプロピレン組成物とくらべて、結晶化温度や溶

融張力が大幅に低いことが分かる。

【0177】

【比較例2】比較例1の中で得られたパウダー状のポリプロピレン組成物と同様にして得られるものをサンプルとして用いる以外は、実施例1と同様な電子線照射工程以下の工程を経て、ペレット状のポリプロピレン組成物を得た。

【0178】ペレットについて各種物性を評価測定したところ、MFRは、1.30g/10分、結晶化温度は、120.5℃、熔融張力は2.8cNであった。その他詳細な物性は表1にまとめて示す。

【0179】実施例1と比較して、結晶化温度、熔融張力が大幅に低いことが分かる。

【0180】

【比較例3】比較例1と同様にして得られたポリプロピレン組成物ペレットを、射出成形機で熔融樹脂温度230℃、金型温度50℃JIS形のテストピースを作成した。該テストピースをコック付きポリエチレンテレフタレート製の袋に入れた。ついで袋内を真空にしてから窒素ガスを大気圧まで供給する操作を10回繰り返して袋内を窒素ガス雰囲気とし、電子線照射用コンベア上に袋を固定した。

【0181】電子線照射はコッククロフト・ウォルトン型電子線加速器を使用し、加速電圧2MV、電流値1.0mAの条件下で照射窓下20cmのところを、コンベア上のポリエチレンテレフタレート製の袋に入れたプロピレン重合体組成物の吸収線量が200kGyとなるようにコンベアを通過させることにより（コンベア速度：0.97m/分）行なった。このときの照射時の温度は25℃であった。

【0182】続いて電子線照射後のポリプロピレン組成物のテストピースを、ポリエチレンテレフタレート製の袋に入った窒素雰囲気の状態のままオープン内に持ち込み、同オープン内にて135℃の温度条件下、30分間加熱処理することにより、被照射ポリプロピレン組成物のテストピースを得た。

【0183】該テストピースについて各種物性を評価測定したところ、MFRは、1.70g/10分、結晶化温度は、130.2℃、ゲル分率は10.2%であった。その他詳細な物性は表1にまとめて示す。ゲル分率が低く、電子線の照射効率が実施例2よりも劣っていることがわかる。

【0184】

【比較例4】実施例1の(2)において、エチレンによる予備活性化重合をおこなわなかったと、(4)の電子線照射工程を省いたこと以外、実施例1と同様にして、パウダー状のポリプロピレン組成物を得、次に、ペレット化されたポリプロピレン組成物を得た。

【0185】ペレットについて各種物性を評価測定したところ、MFRは、0.50g/10分、結晶化温度

は、114.5℃、熔融張力は4.1cNであった。その他詳細な物性は表1にまとめて示す。

【0186】実施例1の(3)の工程で得られる照射前のポリプロピレン組成物、実施例1で最終的に得られる\*

\*改質ポリプロピレン組成物とくらべて、結晶化温度や熔融張力が大幅に低いことが分かる。

【0187】

【表1】

	実施例1		実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
備考	電子線 改質前	電子線 改質後		*3	*3	*3	
電子線照射量 (kGy)	0	10	200	0	10	200	0
予備重合<ポリプロピレン(B)>							
固有粘度[ $\eta_B$ ] (dl/g)	2.8	-	-	2.8	-	-	2.8
組成比*1 (wt%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
予備活性化<ポリエチレン(A)>							
固有粘度[ $\eta_A$ ] (dl/g)	34.0	-	-	2.8	-	-	-
組成比*1 (wt%)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0
付加重合<ポリプロピレン(C)>							
固有粘度[ $\eta_C$ ] (dl/g)	2.8	-	-	2.8	-	-	-
組成比*1 (wt%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	-	-
プロピレン重合体							
固有粘度[ $\eta_P$ ] (dl/g)	2.65	-	-	2.73	-	-	2.73
組成比*1 (wt%)	99.7	99.7	99.7	99.7	99.7	99.7	100
(改)プロピレン重合体							
固有粘度[ $\eta_T$ ] (dl/g)	2.73	2.52	不融分残	2.73	2.32	不融分残	2.73
MFR (g/10分)	0.50	0.80	1.50	0.50	1.30	1.7	0.50
熔融張力(MS) (cN)	9.0	13.0	不融分残*2	4.1	2.8	不融分残*2	4.1
結晶化温度 (°C)	116.8	133.1	131.0	114.5	120.5	130.2	114.5
ゲル分率 (wt%)	0	0	35.0	0	0	10.2	0

備考 \*1: プロピレン重合体組成物中に占める組成比(wt%)。

\*2: ゲル分を含有しているため、熔融樹脂が伸びずに切断される。

\*3: 予備活性化のモノマーにはプロピレンを用いた。

【0188】

【比較例5】比較例4の中で得られるパウダー状のポリプロピレン組成物と同様にして得られるものをサンプルとして用いる以外は、実施例1と同様な電子線照射工程以下の工程を経て、ペレット状のポリプロピレン組成物を得た。

【0189】ペレットについて各種物性を評価測定したところ、MFRは、1.30g/10分、結晶化温度は、120.5℃、熔融張力は2.8cNであった。その他詳細な物性は表2にまとめて示す。実施例1と比較して、結晶化温度、熔融張力が大幅に低いことが分かる。

【0190】

【比較例6】比較例4の中で得られるパウダー状のポリプロピレン組成物と同様にして得られるものをサンプルとして用いる以外は、実施例2、比較例3と同様な工程を経て、被照射のポリプロピレン組成物のテストピースを得た。

【0191】該テストピースについて各種物性を評価測定したところ、MFRは、1.70g/10分、結晶化温度は、130.0℃、ゲル分率は10.0%であった。その他詳細な物性は表2にまとめて示す。ゲル分率が実施例2よりもかなり低く、電子線の照射効率が実施例2よりも劣っていることがわかる。

【0192】

40 【比較例7】実施例1の(2)において、プロピレンによる予備重合および付加重合を省略し、エチレンによる予備活性化重合のみを行なった。得られた予備活性化触媒スラリーにメタノール1リットルを添加し、70℃において1時間触媒失活反応を行なった。反応終了後、スラリーからポリエチレンを濾過分離して減圧乾燥して、固有粘度[ $\eta_A$ ]が34.0dl/gのポリエチレン200gを得た。

【0193】実施例1において、(2)のエチレンを用いた予備活性化重合およびプロピレンによる付加重合を

50 省略してプロピレンを本重合して得られたポリプロピレ

ン20Kgおよび前記調整したポリエチレン50gを混合し、実施例1と同様の照射工程を施し、これに2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール20gおよびステアリン酸カルシウム20gを加え、内容積100リットルのヘンシェルミキサーを用いて3分間混合した後、混合物をスクリュー直径40mmの押し造粒器を用いて230℃にて造粒しペレットを得た。

【0194】ペレットについて各種物性を評価測定したところ、MFRは、0.51g/10分、溶融張力(MS)は、4.1cN、結晶化温度は115.0℃であつた。その他詳細な物性は表2にまとめて示す。

【0195】実施例1の(3)の工程で得られる照射前のポリプロピレン組成物、実施例1で最終的に得られる改質ポリプロピレン組成物とくらべて、結晶化温度や溶融張力が大幅に低いことが分かる。

【0196】

【比較例8】比較例7の中で得られるパウダー状のポリプロピレン組成物と同様にして得られるものをサンプルとして用いる以外は、実施例1と同様な電子線照射工程以下の工程を経て、ペレット状のポリプロピレン組成物を得た。

【0197】ペレットについて各種物性を評価測定したところ、MFRは、1.30g/10分、結晶化温度は、121.0℃、溶融張力は2.8cNであつた。その他詳細な物性は表2にまとめて示す。実施例1と比較して、結晶化温度、溶融張力が大幅に低いことが分かる。

【0198】

【比較例9】比較例7の中で得られるパウダー状のポリプロピレン組成物と同様にして得られるものをサンプルとして用いる以外は、実施例2、比較例3と同様な工程を経て、被照射のポリプロピレン組成物のテストピースを得た。

【0199】該テストピースについて各種物性を評価測定したところ、MFRは、1.70g/10分、結晶化温度は、130.2℃、ゲル分率は12.2%であつた。その他詳細な物性は表2にまとめて示す。ゲル分率が実施例2よりもかなり低く、電子線の照射効率が実施例2よりも劣っていることがわかる。

【0200】

【表2】



	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
備考			* 4	* 4	* 4
電子線照射 (K Gy)	10	200	0	10	200
予備重合<ポリプロピレン(B)>					
固有粘度[ $\eta_B$ ] (dl/g)	-	-	-	-	-
組成比*1 (wt%)	0.02	0.02	0	0	0
予備活性化<ポリエチレン(A)>					
固有粘度[ $\eta_A$ ] (dl/g)	-	-	34.0	-	-
組成比*1 (wt%)	0	0	0.25	0.25	0.25
付加重合<ポリプロピレン(C)>					
固有粘度[ $\eta_C$ ] (dl/g)	-	-	-	-	-
組成比*1 (wt%)	0.02	0.02	0	0	0
プロピレン重合体					
固有粘度[ $\eta_P$ ] (dl/g)	-	-	2.70	-	1.70
組成比*1 (wt%)	100	100	99.8	99.8	99.8
(融)プロピレン重合体組成物					
固有粘度[ $\eta_T$ ] (dl/g)	2.32	不溶分残	2.71	2.32	不溶分残
MFR (g/10分)	1.30	1.70	0.50	1.30	1.70
熔融張力(MS) (cN)	2.8	融不能*2	4.1	2.8	融不能*2
結晶化温度 (°C)	120.5	130.0	115.0	121.0	130.2
ゲル分率 (wt%)	0	10	0	0	10.2

備考 \*1 : プロピレン重合体組成物中に占める組成比(wt%)。

\*2 : ゲル分を含有しているため、熔融樹脂が伸びずに切断される。

\*4 : ポリエチレンと本重合ポリプロピレンの機械的単純混合。

#### 【0201】

【実施例3】実施例1と同様にして得られたベレット状の改質ポリプロピレン組成物を用い、スクリュー直径65mmのTダイシート成形機にて、樹脂温度230℃、冷却温度60℃で、シート厚み0.4mmとなるように、シートを作成した。このときのシートの成形性を表す加熱挙動のデータを表3にまとめて示す。

【0202】垂下量が小さく、戻り率が100%で、保持時間が150秒と非常に長く、かなり良好なシートの成形性、特に大型シートの熱成形に好適な成形性を示した。

#### 【0203】

【比較例10】実施例1の(3)の工程で得られる照射前のポリプロピレン組成物のベレットと同様にして得られるものを用いる以外は、実施例3と同様にして、シート厚み0.4mmとなるように、シートを作成した。こ

のときのシートの成形性を表す加熱挙動のデータを表3にまとめて示す。良好な成形性を示しているが、実施例3と比較すると、やや劣っていることがわかる。

#### 【0204】

【比較例11】比較例1で得られるポリプロピレン組成物のベレットと同様にして得られるものを用いる以外は、実施例3と同様にして、シート厚み0.4mmとなるように、シートを作成した。このときのシートの成形性を表す加熱挙動のデータを表3にまとめて示す。実施例3と比較してかなり劣った成形性であることがわかる。

#### 【0205】

【比較例12】比較例2で最終的に得られるポリプロピレン組成物のベレットと同様にして得られるものを用いる以外は、実施例3と同様にして、シート厚み0.4mmとなるように、シートを作成した。このときのシート

の成形性を表す加熱挙動のデータを表3にまとめて示す。実施例3と比較して、かなり劣った成形性であることがわかる。

【0206】

【比較例13】比較例4で得られるポリプロピレン組成物のペレットと同様にして得られるものを用いる以外は実施例3と同様にして、シート厚み0.4mmとなるように、シートを作成した。このときのシートの成形性を表す加熱挙動のデータを表3にまとめて示す。実施例3と比較して、かなり劣った成形性であることがわかる。

【0207】

【比較例14】比較例5で最終的に得られるポリプロピレン組成物のペレットと同様にして得られるものを用いる以外は、実施例3と同様にして、シート厚み0.4mmとなるように、シートを作成した。このときのシートの成形性を表す加熱挙動のデータを表3にまとめて示す。実施例3と比較して、かなり劣った成形性であることがわかる。

\* 【表3】

	実施例 3	比 較 例						
		10	11	12	13	14	15	16
垂下量(mm)	5	13	15	15	14	15	15	15
戻り率(%)	100	100	92	85	92	85	90	85
保持時間(秒)	150	80	50	40	50	40	50	45

【0211】

【発明の効果】以上説明した通り本発明は、高分子量ポリエチレンを予備重合により形成しておき、これを例えばポリプロピレン等のオレフィンの本重合の際に添加し、前記高分子量ポリエチレンをポリプロピレン等のポリオレフィンに微粒子として微分散して存在させたオレフィン(共)重合体組成物に、電離性放射線を照射し、ひ

\* 【0208】

【比較例15】比較例7で得られるポリプロピレン組成物のペレットと同様にして得られるものを用いる以外は、実施例3と同様にして、シート厚み0.4mmとなるようにシートを作成した。このときのシートの成形性を表す加熱挙動のデータを表3にまとめて示す。実施例3と比較して、かなり劣った成形性であることがわかる。

【0209】

【比較例16】比較例8で最終的に得られるポリプロピレン組成物のペレットと同様にして得られるものを用いる以外は、実施例3と同様にして、シート厚み0.4mmとなるように、シートを作成した。このときのシートの成形性を表す加熱挙動のデータを表3にまとめて示す。実施例3と比較してかなり劣った成形性であることがわかる。

【0210】

きつづき加熱処理して改質することにより、熔融張力等で表される熔融時の強度や結晶化温度をさらに改善し、高速生産性等の成形性に優れた改質オレフィン(共)重合体組成物、また、耐熱性、剛性等の物性に優れた改質オレフィン(共)重合体組成物成形品およびそれらの製造方法を提供できる。